


**“CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL POR BIOFILME EM  
LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO AERÓBIO”**

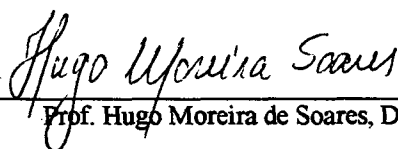
ROSANA SALES


Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**  
na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Aprovado por:

  
Prof.<sup>a</sup> Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr.<sup>a</sup>.  
(Orientadora)

  
Prof. Hugo Moreira de Soares, Dr.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rejane Helena Ribeiro da Costa  
(Coordenadora)

  
Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL  
OUTUBRO/1999

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**CENTRO TECNOLÓGICO**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

**ROSANA SALES**

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL, POR BIOFILME EM  
LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO AERÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Santa Catarina, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Helena Ribeiro da Costa

**FLORIANÓPOLIS-SC, OUTUBRO DE 1999**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, muito obrigado.

À Profa. Rejane Helena Ribeiro da Costa, pela orientação deste trabalho.

Familiares, pelo incentivo e colaboração.

À Cristiane de Souza Cruz, pela companhia e colaboração em decisões técnicas no decorrer deste trabalho.

Ao estagiário do Curso de Engenharia Sanitária-Ambiental, Leandro Bassani, muito obrigado.

À Empresa HUSKI pela doação dos reagentes.

Aos demais colegas do laboratório LIMA (Laboratório Integrado do Meio Ambiente), pelo apoio e amizade.

À todos, enfim que colaboraram na realização desta pesquisa.

## RESUMO

Os efluentes têxteis têm sido tratados por processos que utilizam biomassa floculada, os quais produzem lodo em excesso e exigem grandes áreas para implantação das instalações de tratamento. A utilização de processos com biomassa fixa apresenta-se como uma alternativa viável, na busca de etapas que permitem alta concentração celular e alta taxa volumétrica de remoção da poluição. Entre esses, destacam-se os reatores de leito fluidizado trifásico, que têm como vantagem adicional o fato de permitirem o desenvolvimento de biofilmes extremamente finos e densos. A cinética de degradação desses efluentes pelos microrganismos do biofilme é complexa, os modelos que a descrevem são pouco práticos, idealizando o desenvolvimento do biofilme no reator.

Neste trabalho estudou-se a cinética de degradação de efluente têxtil utilizando reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, com meio suporte granular polimérico de densidade  $1180 \text{ Kg/m}^3$ . Foram efetuados ensaios em sistema descontínuo ou “batch” variando-se a DQO solúvel inicial entre 600 e 1000 mg/l, e ensaios em sistema contínuo, com carga volumétrica aplicada da ordem de  $43 \text{ Kg DQO solúvel/m}^3\cdot\text{dia}$  e tempo de retenção hidráulico de 23 minutos.

Os ensaios em sistema descontínuo mostram um efeito inibidor no crescimento do biofilme devido ao aparecimento de Nitratos e outros metabólitos presentes no efluente. As taxas específicas de crescimento do biofilme apresentam-se superiores às aquelas calculadas através de modelos como o de MONOD e de HALDANE, comumente usados em processos de biomassa floculada. Contudo, a velocidade de multiplicação microbiana decresce em função do aumento da concentração inicial do substrato ( $S_0$ ). Os resultados confirmam estudos anteriores, mostrando que existe um regime permanente na fase líquida quanto ao consumo de substratos e um regime transitório na edificação do biofilme, onde aglomeram-se microrganismos ativos e inativos.

Os resultados em sistema contínuo mostram a existência de um biofilme fino e denso, coeso ao meio suporte, regulado por condições físicas de funcionamento do reator e das características do efluente têxtil, em termos da carga orgânica aplicada. Para as condições estudadas ( $COV = 43 \text{ Kg DQO sol./m}^3 \cdot \text{dia}$ ), a produção de lodo, expressa pela taxa diária de conversão do substrato em biomassa fixa, foi em média de  $0,035 \text{ mg biomassa/mg DQO solúvel consumida}$ , valor dez vezes menor que aqueles comumente obtidos em sistemas de tratamento aeróbio com biomassa floculada.

## ABSTRACT

The textile effluents have been treated by processes that use flocculated biomass that producing sludge mud in excess and demanding big areas for full scale biomass attached apowth have been presented as a viable alternative in search of stages that allow high celular concentration and pollution remotion volumetric rate. Among them, it has been enphasized, the triphase fluidized bed reactor that has as an additional aduantage the fact of allowing the development of extremely thin and dense biofilms. The degradation cinetics of these effluents by the biofilm microorganisms is complex, the models tha describe it are not very practical, idealizing the biofilm development in the reactor.

It has been studied in this research the degradation of the textile effluent cinetics using aerobics triphase fluidized bed reactor with polimerics granulated half support of density  $1180 \text{ Kg/m}^3$ . Tests have been made in discontinuous systems or batch verifying that an initial soluble COD between 600 and 1000 mg/l and tests in discontinuous systems with applied volumetric load of  $43 \text{ Kg COD soluble/m}^3\cdot\text{dia}$  and hidraulic retension time of 23 minutes.

the test in the descontinuous systems show due to the nitrates appearing and other metabolits present in the effluent. The biofilm specific growing rates present them selues as being superior to those figured out by models such as the MONOD and HALDANE commonly used in the flaked biomass processes. However, the germ multiplication speed decreases due to the initial substract concentration increase ( $S_0$ ). The results confirm previous studies showing that there is a permanent regime in the liquid phase related to the substracts consumption and a transitory regime in the biofilm edification where active and inactive microorganisms pile up.

The results in the continuous system show the existence of a thin and dense biofilm united to the half support regulated by the reactor physical functioning condition and by the textile effluent characteristics in terms of applied organic charge for the studied condition ( $COV = 43 \text{ Kg COD sol/m}^3 \cdot \text{day}$ ), the mud production expressed by the daily conversion rate of the substrate in the fixed biomass was an average of  $0,035 \text{ mg biomass/mg COD soluble consumed}$ , value ten times lower than those commonly obtained in aerobics treatment systems with flaked biomass.

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
1.1 - Reatores Biológicos de Leito Fluidizado	04
2.2 - Formação do Biofilme	07
2.3 - Cinética da Degradação	10
2.3.1 - Modelos de degradação	10
2.3.2- Modelos para os reatores de leito fluidizado para tratamentos de efluentes.	13
2.4 - Nitrogênio T, Nitrito e Nitrato Como Possíveis Agentes Inibidores no Experimento	16
2.5 - Possível Efeito de Anaerobiose	17
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 - Sistema Piloto de Tratamento	19
3.1.1 - Sistema Batch	19
3.1.2 - Sistema Contínuo	21
3.2 - Substrato	22
3.3 - Inoculação dos Microrganismos	24
3.4 - Condições Experimentais	24
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 - Ensaaios em Sistema Batch	28
4.2 - Cálculo dos Coeficientes Cinéticos	35
4.3 - Ensaaios em Sistemas Contínuos	38
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	48
5.1 - Conclusões	48
5.2 - Recomendações	49
CAPÍTULO VI	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
ANEXO I - Resultados obtidos nos ensaios em sistema contínuo (entrada e saída)	55
ANEXO II – Curva de absorvância (560nm) em função do peso seco	56



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Modelo de reator biológico de leito fluidizado bifásico	05
Figura 2.2	Modelo de reator biológico de leito fluidizado trifásico	06
Figura 2.3	Comparação entre os modelos de Monod e de Haldane	12
Figura 2.4	Modelo de sistema anaeróbio-aeróbio degradando a ponte azo e anel aromático	18
Figura 3.5a	Esquema do sistema piloto de tratamento batch	20
Figura 3.5b	Esquema do sistema piloto de tratamento contínuo	21
Figura 3.6	Foto do sistema piloto	22
Figura 4.7	Curva da degradação da DQO solúvel 1000mg/l e evolução do biofilme (X)	29
Figura 4.8	Curva da degradação da DQO solúvel 800mg/l e evolução do biofilme (X)	29
Figura 4.9	Curva da degradação da DQO solúvel 600mg/l e evolução do biofilme (X)	30
Figura 4.10	Nitrogênio degradado pelo metabolismo bacteriano ao longo dos ensaios 1 a 9	30
Figura 4.11	Nitrato formado pelo metabolismo bacteriano ao longo dos ensaios 1 a 9	31
Figura 4.12	Evolução do crescimento do biofilme para as três diferentes concentrações de substrato testadas	32
Figura 4.13	Evolução do carbono orgânico total ao longo dos ensaios 1 a 9	33
Figura 4.14	Evolução do sólido em suspensão totais ao longo dos ensaios 1 a 9	33
Figura 4.15	Relação entre a taxa específica de crescimento e a concentração inicial do substrato	35
Figura 4.16	Relação entre a taxa específica de crescimento e o biofilme ( $\mu$ ), a concentração inicial do substrato ( $S_0$ ) para modelos de MONOD e HALDANE	36
Figura 4.17	Relação entre a taxa específica de crescimento ( $\mu$ ) e o decaimento ( $\mu^*$ ) do biofilme ao longo do tempo, para os ensaios 1 a 9	37
Figura 4.18	Material de suporte (OSBG), com aumento de 20x, observado no microscópio eletrônico de varredura	40
Figura 4.19	Adesão dos microrganismos ao suporte (OSBG), aumento de 2000x, vista no microscópio eletrônico de varredura	40
Figura 4.20	Bastonetes Gram negativos, biofilmes retirados do OSBG e visto em microscópio com aumento de 100x	41
Figura 4.21	Curva da degradação da DQO solúvel em sistema contínuo	42
Figura 4.22	Evolução do biofilme ao longo dos ensaios	43
Figura 4.23	Curva da degradação do nitrogênio	43
Figura 4.24	Nitrato formado pelo metabolismo bacteriano	44
Figura 4.25	Evolução do Carbono Orgânico Total nos ensaios	45
Figura 4.26	Evolução dos Sólidos em Suspensão Totais ao longo dos ensaios contínuo	45
Figura 4.27	Conversão do substrato em biomassa fixa (Y) ao longo dos ensaios	46

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1- Composição dos produtos do efluente têxtil preparado (mg/l), para as diferentes DQO analisadas	23
Tabela 3.2 - Concentração em mg/l do efluente sintético-nutriente	23
Tabela 3.3 - Condições operacionais do reator de leito fluidizado	25
Tabela 4.4 - Resultados obtidos nos ensaios 1 a 9	28
Tabela 4.5 - Taxa específica de crescimento ( $\mu$ ), para os ensaios 1 a 9	35

## CAPÍTULO I

### 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, as indústrias vêm buscando a sustentabilidade na gestão da qualidade ambiental e tornando-se mais lucrativas no incentivo da procura por licenciamento ambiental. A serviço da eficiência operacional, alcançam a diferenciação de seus produtos, baseado na mais recente norma o certificado **ISO 14001**, na qual também está presente a preocupação de mercado, como um instrumento construído para abordar a gestão ambiental nas empresas. E automaticamente participam da implementação e avaliação das atividades relacionadas com a **Agenda 21**, que ressalta no capítulo 30 o fortalecimento do papel do comércio e da indústria: “O impacto sobre o uso dos recursos e o meio ambiente por intermédio de processos de produção mais eficientes, estratégias preventivas, tecnologias e procedimentos mais limpos de produção ao longo do ciclo de vida do produto, assim minimizando ou evitando os resíduos, conseqüentemente mantendo a equidade industrial”.

O estado de Santa Catarina tornou-se em pouco mais de um século, o segundo maior pólo têxtil em volume de produção do Brasil. Como conseqüência, também é vultoso o volume de resíduos gerados nos processos produtivos dessas indústria que têm sido alterado continuamente, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias, e novos produtos, sofrendo variações de acordo com a demanda do consumo por tipos de tecidos e colorações.

Os resíduos líquidos dessas indústrias têm sido tratados de forma extensiva por processos físico-químicas biológicos aeróbios convencionais de biomassa floculada (como lodos ativados, por exemplo). Estes, apesar de apresentarem boa eficiência na redução carbonácea, quando mantida as condições operacionais adequadas, apresentam algumas desvantagens inerentes ao processo, como o excesso de produção de lodo e a necessidade de grandes áreas para implantação de reatores e decantadores secundários.

Além disso, estes efluentes caracterizam-se por uma grande variação de cargas, devido à própria variação do processo industrial, que envolve a seqüência de produção até o acabamento do tecido, onde são utilizados corantes, tensoativos, espessantes, e produtos químicos diversos, que o tornam muito complexo, geralmente com altas e variáveis concentrações de DBO e DQO, com diferentes características e biodegradação.

Estes problemas podem ser solucionados através da utilização de processos com biofilmes, uma vez que a imobilização da biomassa resulta na obtenção de alta concentração celular e, conseqüentemente, uma alta taxa de remoção de produtos do processo, baixo tempo de detenção hidráulica e boa estabilidade na operação do sistema. O processo de leito fluidizado trifásico utiliza simultaneamente a injeção de gás e líquido, o que melhora a transferência entre o líquido e o sólido e induz alta força de cisalhamento nas paredes do suporte que contém o biofilme controlando a sua espessura. Com isso os reatores de leito fluidizado trifásico têm como vantagem adicional o fato de permitirem o desenvolvimento de biofilmes extremamente finos e densos.

Um dos mecanismos mais importante para a remoção de material orgânico em sistema de tratamento biológico é o metabolismo bacteriano, onde muitos pesquisadores se dedicaram à derivação de expressões cinéticas para descreve-lo. Segundo BISHOP (1996), a estrutura interna dos biofilmes desenvolvidos em processos de tratamento de águas residuárias ainda é um mistério. Há evidências indicando que os biofilmes “maduros” podem ser considerados de crescimento “contínuo”, embora estejam estratificados no seu interior. Outros autores ressaltam que os biofilmes crescem de forma mais heterogênea, com estrutura interna formada por microcavidades (TRINET, 1991; COSTERTON, 1978). As implicações para o transporte de massa do substrato e dos nutrientes no interior do biofilme e seus impactos na cinética de biodegradação são significativos (BELKHADIR, 1988).

Muito desses modelos baseiam-se nos trabalhos realizados por Monod em 1948, que pesquisou a fermentação alcoólica de açúcares e outros pesquisadores com lodos ativados para efluentes domésticos. Em processos onde há agentes inibidores deve-se utilizar os modelos mais complexos, como o de Haldane (ROZICK & GAUDI, 1992). Porém, a

modelagem matemática desses processos utilizando biofilmes, têm sido apresentada e discutida, sob diversos pontos de vista, confundindo suas interpretações e dificultando suas aplicações nos processos de tratamento (CHANA & RITTMANN, 1993; CAPDEVILLE & NGUYEN, 1990; ANDREWS, 1982; RITTMANN, 1982; SHIEH & KEENAN, 1986)

Com o objetivo de buscar a interligação entre o setor industrial e a pesquisa, o Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina vem desenvolvendo pesquisas sobre o tratamento de efluentes têxteis por processos biológicos com cultura fixa através de reator de leito fluidizado trifásico aeróbio. Os estudos de WOLFF (1997), BARTHEL (1998) E BARTHEL et al. (1998) sobre a tratabilidade desses efluentes e o desenvolvimento do biofilme nesse tipo de reator, abordam aplicabilidade desse processo de tratamento, suas potencialidades e limitações.

Em continuidade a essas pesquisas, o presente trabalho tem como **objetivo geral** “: o estudo da cinética de degradação de efluente têxtil em leito fluidizado trifásico aeróbio”.

Como **objetivos específicos** têm-se:

- estudo da evolução do crescimento microbiano para diferentes concentrações do substrato em sistema batch no reator;
- verificação do aparecimento de substrato metabólico intermediário do processo;
- verificação de aplicabilidade de modelos de crescimento bacteriano ao crescimento de biofilmes;
- estudo do funcionamento em sistema contínuo no reator e da taxa de conversão substrato/biomassa.

## **CAPÍTULO II**

### **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 - Reatores Biológicos de Leito Fluidizado**

Os tipos mais comuns de reatores biológicos de leito fluidizado para tratamento aeróbio são basicamente dois: o de leito fluidizado bifásico e reator de leito fluidizado trifásico. Nos reatores bifásicos, é utilizado oxigênio puro para maximizar a transferência de oxigênio. Este oxigênio é misturado ao efluente em um oxigenador pressurizado a montante do reator. A fluidização é conseguida pela passagem do efluente através do leito, bem como pela recirculação do efluente tratado. Esta recirculação tem também a função de garantir que o oxigênio não seja um fator limitante para a eficiência do processo, uma vez que dilui a concentração do substrato na alimentação.

A eficiência da remoção dos reatores biológicos bifásicos é bastante afetada por limitações no suprimento de oxigênio para a zona de reação, e pela concentração do substrato. Segundo JERIS et al. (1977) e NGIAN & MARTIN (1980) em reatores biológicos de leito fluidizado bifásico, o oxigênio dissolvido é quase todo esgotado na base do reator fazendo, portanto, com que as partículas movimentem-se de zonas ricas, para zonas pobres em oxigênio, e vice-versa, ocorrendo assim regiões onde praticamente não haverá metabolização de substrato e crescimento de microrganismos, diminuindo a eficiência de remoção de poluentes e conseqüentemente afetando a performance do processo. Este problema de uma maneira geral é minorado pela recirculação do efluente tratado.

Os reatores biológicos trifásicos que utilizam injeção direta de ar, permitido uma melhor mistura, surgiram com o propósito de minorar problemas como limitação da altura

útil do reator para transferência de oxigênio e crescente perda de carga que pode levar à colmatagem do leito, frequentemente em reatores biológicos bifásicos.

GRASMICK et al. (1981) afirmam que as condições de turbulência que ocorrem nos reatores biológicos trifásicos permitem limitar a espessura do biofilme, sem diminuir a eficiência de remoção quando comparado com reatores bifásicos, o que provavelmente é certo uma vez que, a velocidade superficial do gás afeta os efeitos de cisalhamento e o atrito entre as partículas que, por sua vez, têm grande influência sobre a formação e retenção do biofilme e sobre a colonização do suporte.

As vantagens do sistema trifásico são evidentes: baixa produção de biomassa, rápida transferência de oxigênio, tempos de residência menores (e portanto reatores mais compactos) e altas eficiências.

As Figuras (1 e 2) apresentados a seguir, demonstram esquematicamente as diferenças entre a fluidização bifásica e a trifásica.

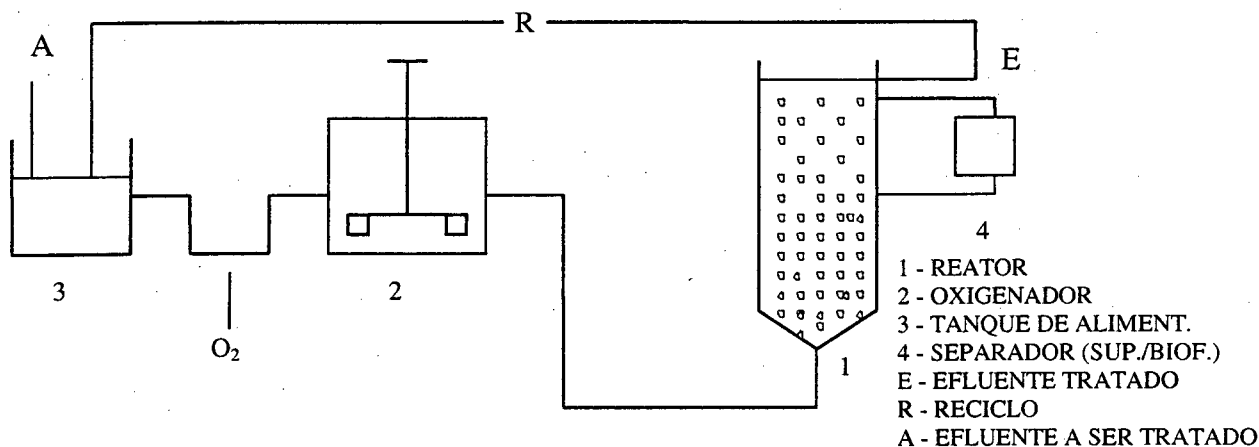


Figura 1 - Modelo de reator biológico de leito fluidizado bifásico (adaptado de TAVARES, 1992).

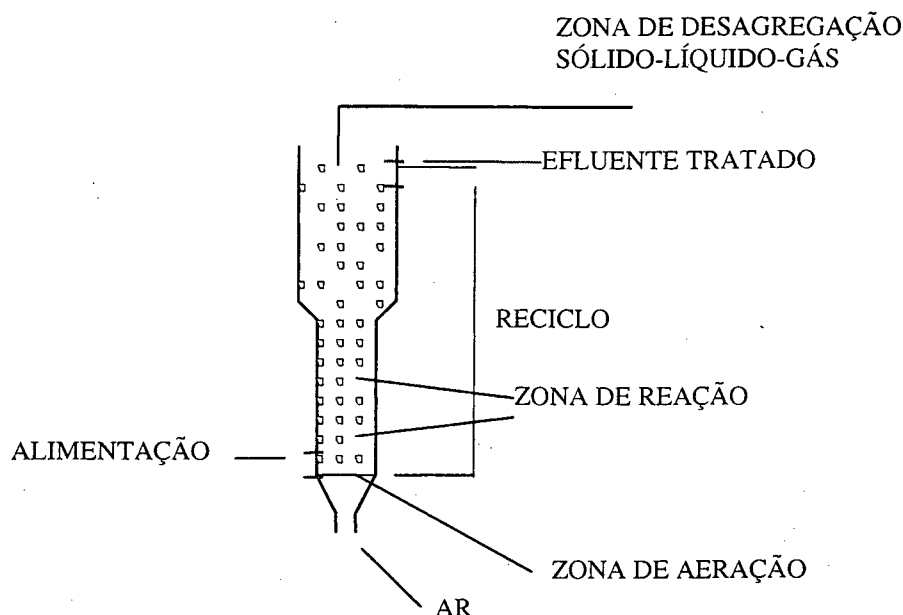


Figura 2 - Modelo de reator biológico de leito fluidizado trifásico, (adaptado de TAVARES, 1992).

Os leitos fluidizados têm sido utilizados na atualidade para tratamento da poluição carbonácea e principalmente para a remoção do nitrogênio. Vários estudos e instalações em escala real são relatadas na literatura, como por exemplo: SKJOLSTRUP et al. (1998) para nitrificação/desnitrificação; ROSKE et al. (1998) para remoção de Nitrogênio e Fósforo; FLANAGRAN (1998) para destruição do diclorometano da fase aquosa; HIRATA et al. (1998) para remoção de fenóis, etc. Sobre o tratamento de efluentes têxteis, WILMOTT et al. (1998) apresenta uma revisão sobre diferentes processos para remoção da cor desses efluentes incluindo adsorção, filtração, precipitação, degradação química, fotodegradação, biofiltros, reatores RBC e UASB e reatores de leito fluidizado. A seleção desses processos de tratamentos depende dos objetivos a que se almeja alcançar.

No Brasil, a utilização de leito fluidizado trifásico, em escala real já é uma realidade. Duas séries de quatro reatores (linhas 1 e 2), com 8 m de altura e 35 m<sup>2</sup> de secção transversal, com areia como meio suporte, estão em funcionamento na ETE da FIASA, um dos maiores fabricantes de automóveis do país, em Betim situada a 25 Km ao sul de Belo Horizonte. Os objetivos do tratamento são: remoção de elevada carga orgânica em pequeno espaço (linha 1) e reutilização de efluentes com baixos teores de sais (linha 2). Com este



sistema obtém-se um efluente tratado que contém menos de 90 mg/l de DQO, cumprindo com a legislação (linha 1 ) e re-utilização de 50% do total da água residuária da indústria sem utilizar processo de desalinização. (PC - Revista Prevención de la Contaminación. Los lechos fluidos incrementan el re-uso de agua en la Fiasa de Brasil. Marzo, p. 1719, 1999; Revista Prevención de la Contaminación, 1999).

## 2.2- Formação do Biofilme

A imobilização de células em um material suporte é um caminho para reduzir as limitações de arraste em sistemas biológicos contínuos, uma vez que essa imobilização permite a retenção das células no reator de modo mais independente da vazão da fase líquida. Para melhor compreender o processo biológico de tratamento de efluentes, é necessário o conhecimento de alguns aspectos sobre adesão microbiana, formação do biofilme e seu desenvolvimento em suporte sólidos.

Apesar da dificuldade de conceituar um biofilme, via de regra, ele é definido como uma coleção de microrganismos e seus produtos extracelulares ligados a uma superfície sólida ou biológica. Essa acumulação de microrganismos é resultado de um grande número de fenômenos físicos e biológicos. E pode ser subdividida em três etapas: a) adsorção de microrganismos, etapa reversível onde a natureza do suporte, a superfície dos microrganismos e o meio ambiente têm grande importância; (b) fixação irreversível, durante a qual intervêm os polímeros extracelulares, que exercem um papel fundamental na ligação entre as superfícies; (c) colonização da superfície do sólido ligada ao crescimento e a multiplicação dos microrganismos aderidos, acompanhada do desprendimento dos constituintes do biofilme (FLETCHER, 1980).

Segundo FLETCHER (1986), a adesão de microrganismos sobre uma superfície sólida é dependente sobretudo das forças de atração entre as duas superfícies. Contudo forças repulsivas podem ocorrer e contrabalançar as forças de atração, inibindo a adesão. Estas forças físico-químicas de atração e repulsão são, em geral, forças de forte interação como interações eletrostáticas e forças de *Van der Waals*, e forças de fraca interação como alguns tipos de ligações químicas e interações hidrofóbicas. Forças físico-químicas de

repulsão podem impedir o contato entre microrganismo e superfície sólida. Uma vez que a maior parte das bactérias e de superfícies sólidas têm carga superficial negativa, forças eletrostáticas de repulsão entre estas superfícies de mesma carga tenderiam a impedir a aproximação das superfícies. Esse problema pode ser resolvido através do tratamento superficial do material sólido utilizado como suporte.

A adesão dos microrganismos ao suporte está também associada com a produção de polímeros extracelulares, em particular os exopolissacarídeos (TRINET et al., 1991). Acredita-se que os polímeros extracelulares agem como agentes de cimentação para reforçar a ligação dos microrganismos à superfície sólida (BARTHEL, 1988).

Para COSTERTON (1978) as cadeias de polissacarídeos são constituídas de moléculas glucídicas e são produzidas graças à ação das enzimas bacterianas denominadas polimerases. Uma massa desses polímeros adere as superfícies vizinhas, drenando para as bactérias diversos nutrientes açúcares, amins ácidas e íons minerais.

A produção de exopolímeros é baixa quando o meio é rico e energeticamente favorável, quando o meio é desfavorável os polímeros são necessários para a sobrevivência. Assim, num ambiente natural onde a competição pela sobrevivência é grande, as bactérias que podem encontrar os elementos nutrientes mais facilmente e que melhor se adaptam ao meio ambiente, são as bactérias produtoras de exopolímeros (COSTA, 1989).

BELKHADIR et al (1988), baseiam a cinética de crescimento do biofilme na existência de dois tipos de biomassa: a biomassa ativa, responsável pela degradação do substrato, e a biomassa inativa que é aquela que já não mais pode degradar o substrato, embora mantenha certas atividades enzimáticas.

Ainda segundo BELKHADIR (1986), o biofilme é formado por duas camadas: na primeira camada mais externa, as bactérias têm um metabolismo aeróbio, devido a disponibilidade de  $O_2$  na segunda, privada de oxigênio, as bactérias têm um metabolismo anaeróbio.

Segundo HOEN e RAY (1973), (apud ROCHA, 1992) o crescimento microbiano em suportes sólidos se desenvolve em quatro etapas:

(1) Fase de latência ou ativação - corresponde a uma indução do fenômeno, na qual as moléculas orgânicas adsorvem-se sobre o suporte (fase passiva), favorecendo assim a fixação das bactérias isoladas. É uma etapa reversível, pois não há fixação forte ao suporte (pouca produção de exopolímeros).

Depois dessa fase, que dura aproximadamente 6 horas, constata-se a implantação dispersa de pequenas colônias bacterianas que se localizam preferencialmente nas heterogeneidades da superfície.

(2) Fase de crescimento acelerado do biofilme ou linear corresponde a uma rápida evolução do fenômeno, caracterizada por:

- diminuição acentuada da concentração do substrato;
- acúmulo notável de biomassa aderida, que no final desta etapa tem habitualmente uma espessura da ordem de 50-80 $\mu$ m.

(3) Fase de desaceleração ou estabilização - é uma transição entre o acúmulo de biomassa a uma taxa constante e a estabilização a valores máximos em massa e espessura. Está relacionada com as condições de cisalhamento, cujos efeitos aumentam com a espessura do biofilme. O sistema tende ao regime permanente em relação ao biofilme (volume e espessura).

(4) Fase de desprendimento - o biofilme desprende-se do suporte de maneira aleatória, que depende de fatores biológicos (lise celular, bolhas de gás) que atuam ao nível da superfície de fixação, e também de fatores físicos que contribuem para o desprendimento (atrito e cisalhamento).

## 2.3 - Cinética da Degradação

### 2.3.1 - Modelos de degradação

O interesse na utilização de processos biológicos está crescendo largamente devido à sua aplicabilidade físico-químicas a vários tipos de efluentes industriais e mostrado-se serem mais econômicos em comparação a outros métodos.

Nos despejos industriais têxteis, produzidos continuamente, é freqüente a presença de substratos tóxicos aos microrganismos presentes em reatores biológicos. A recirculação desses despejos e a recuperação de produtos químicos e subprodutos, constituem os maiores desafios enfrentados nesse tipo de indústria, no intuito de reduzir os custos com tratamentos finais. Esses efluentes requerem tratamento primário e secundário, podendo-se obter com tratamento biológico eficiência na ordem de 95% em termos de remoção de DQO (COSTA, 1989).

Em geral, resultados de trabalhos realizados por GAUDY et al. (1988), indicam que os sistemas biológicos possuem uma diversidade e habilidade de adaptação, que podem torná-los capazes de degradar muitos compostos de substâncias tóxicas orgânicas produzidas pelas indústrias.

Vários pesquisadores relatam que o crescimento na presença de compostos tóxicos não segue uma cinética na forma de hipérbole da equação de MONOD (equação 1). Porém, uma forma modificada desta equação, usada por HALDANE (equação 2), descreve a relação substrato/enzima usualmente adequada aos dados de crescimento obtidos experimentalmente.

$$\mu = \frac{\mu_{\text{máx.}} \cdot S}{K_s + S} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:  $\mu$  = taxa específica de crescimento ( $T^{-1}$ )  
 $\mu_{\text{máx.}}$  = taxa específica de crescimento máxima ( $T^{-1}$ )  
 $K_s$  = constante de saturação (g/L)  
 $S$  = substrato (g/L)

$$\mu = \frac{\mu_{\text{máx}} \cdot S}{K_s + S + S^2/K_i} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:  $K_i$  = constante inibidor (g/ L)

Os valores da taxa específica de crescimento ( $\mu$ ) são obtidos de acordo com a equação (3):

$$\mu = (1/X) (dX/dt) \quad (\text{eq. 3})$$

Onde  $X$  = concentração celular (mg/l)

Para a fase de crescimento exponencial, integrando-se a equação 3, a biomassa pode ser calculada em qualquer tempo através da equação (4).

$$X_t = X_0 \exp (\mu t) \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:  $X_t$  = concentração celular no tempo  $t$  (mg/L)

$X_0$  = concentração celular no tempo  $t_0$  (mg/L)

O valor de  $\mu$  pode ser obtido através de dados experimentais usando-se a equação (5).

$$\mu = \ln (X_t/X_0) / (t - t_0) \quad (\text{eq.5})$$

Pode-se também calcular a taxa específica de crescimento ( $\mu^*$ ), correspondente ao substrato tóxico (inibidor), equação (6).

$$\mu^* = \frac{\mu_{\text{máx}} \cdot S}{1 + 2\sqrt{K_s/K_i}} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:  $S^* = \sqrt{K_s/K_i}$

$$(S^*)^2 = K_s \cdot K_i \therefore K_i = (S^*)^2 / K_s \quad (\text{eq. 7})$$

A diferença entre a cinética descrita por essas duas equações é mostrada na Figura 3.

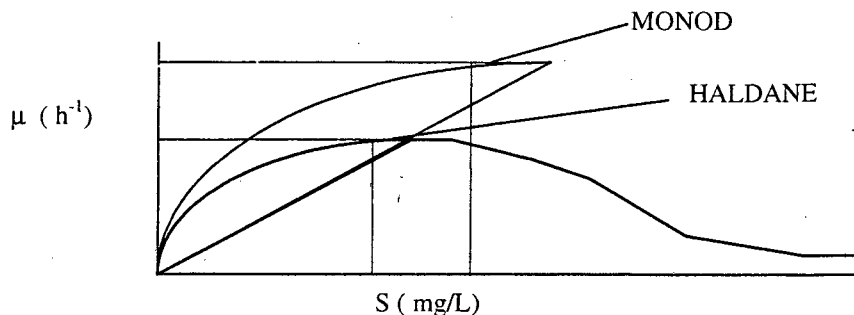


Figura 3 - Comparação entre os modelos MONOD e de HALDANE.  
Fonte: GAUDY et al. (1988).

A partir dos resultados calculados das equações anteriores, pode-se calcular a produção de lodo ( $Y$ ) e a taxa de declínio ( $K_d$ ), apresentada nas equações 8 e 9, respectivamente.

$$Y = dX/dS = \frac{X_t - X_o}{S_o - S_t} \quad (\text{eq. 8})$$

onde:  $S_o$  = concentração do substrato no tempo  $t_o$  (mg/L)

$S_t$  = concentração do substrato no tempo  $t$  (mg/L)

$$\mu = \frac{\mu_{\text{máx.}} \cdot S}{K_s + S} - K_d \quad (\text{eq. 9})$$

A inserção tanto da equação 1 ou da equação 2 dentro das equações de balanço de massa são adaptadas para ambos os sistemas “contínuo” ou sistemas em série, (Figura 3).

Estas equações permitem prever a concentração de biomassa e o substrato, para vários níveis de taxa de fluxo e de produtos do efluente. Uma vez que a taxa de crescimento específico  $\mu$  e a concentração de substrato  $S$ , são controladas pela relação entre substrato-biomassa, e são expressas quantitativamente pelas constantes cinéticas  $\mu_{\text{máx}}$ ,  $K_s$ , e  $K_i$

quando houver inibição, existe um potencial para o uso de  $\mu$  ou  $S$  como parâmetro de controle que indicam a inibição ou aceitação do efluente em questão nas estações de tratamento de esgoto, ou para o desenvolvimento de estratégias operacionais para o tratamento de tais dejetos. Estes critérios podem ser adotados no uso do dimensionamento dos efeitos potencialmente danosos ou na inibição de dejetos industriais (GAUDY et al., 1988).

### **2.3.2 - Modelos para os Reatores de Leito Fluidizado para Tratamentos de Efluentes**

Diferentes autores têm desenvolvido modelos para explicar o comportamento dos leitos fluidizados para tratamento de efluentes e como ferramenta para o projeto desse tipo de sistemas. Em geral esses modelos propõem:

- uma relação entre concentração de biomassa, a velocidade ascencial do líquido e as propriedades do material de suporte;
- uma relação entre cinética de consumo de substrato e a produção de biomassa;
- Uma descrição da distribuição de tempos de residência do fluxo de líquido no reator.

ANDREWS (1982) desenvolveu um modelo para os leitos fluidizados cujas principais considerações são:

- em um fluidizado, a instabilidade da estratificação e o movimento intenso das partículas tornam esse leito completamente homogêneo; o estado estacionário do biofilme depende somente da concentração do substrato; a espessura do biofilme pode ser considerada a mesma para todas as partículas;
- a altura do leito fluidizado depende principalmente do valor médio da biomassa e não da sua distribuição ao longo do leito;
- para os leitos completamente misturados, o modelo prevê que a variação da distribuição da biomassa fixa no suporte tende a um máximo antes de chegar ao estado estacionário e cai a zero quando este é alcançado. Deve-se observar então um leito estratificado antes de se atingir o estado estacionário.

RITTMANN (1992) desenvolveu um modelo para a cinética dos reatores de biomassa fixa. O desenvolvimento matemático baseia-se na cinética de consumo de substrato (um só substrato limitante), na transferência de massa (difusão molecular), no crescimento do biofilme e no tipo do reator. A hipótese de base do modelo, para o estado estacionário do biofilme, prevê que a quantidade total de massa de biofilme é igual àquela que pode ser mantida pelo fluxo de substrato. E feita uma análise para os diferentes tipos de reatores, os resultados mostram que o simples uso das cargas e das relações cinéticas não é suficiente para explicar a performance destes sistemas. Esta está ligada principalmente às interações cinéticas, ao crescimento do biofilme e às características dos reatores.

Outros autores desenvolveram igualmente modelos para os leitos fluidizados, como exemplos: SHIEH et al. (1986), para leitos fluidizados bifásicos e GRASMICK et al. (1981), para os leitos fluidizados trifásicos.

Para esses modelos (ANDREWS (1982), RITTMANN (1992), SHIEH et al. (1986), GRASMICK et al. (1981), etc.) a previsão da biomassa nos reatores é apenas aproximativa uma vez que as hipóteses de base consideram a existência de um biofilme uniforme e de espessura constante ao longo do leito fluidizado, embora existe um estado pseudo-estacionário para a biomassa e estratificação do leito de biopartículas. Ou seja, as relações propostas não representam a realidade observada, elas expressam apenas um biofilme concebido idealmente no reator.

No entanto, deve-se observar a importância das condições de funcionamento do reator, e das características do material suporte e suas influências na concentração da biomassa e na eficiência do tratamento, em relação aos modelos apresentados.

BELKHADIR et al. (1988) discutem a noção de "biofilme. Segundo esses autores se o biofilme for definido como um camada de estrutura uniforme e contínua de um certa espessura, o mesmo requer para a sua formação um certo tempo de contato entre o suporte e o meio de cultura. Depois desse tempo, o biofilme apresenta excrescências de tipo filamentoso em movimento na fase líquida e não é mais possível falar-se de uma espessura



média. A hipótese de um transporte difusional do substrato através de uma superfície plana não é correta. A espessura é mais uma medida qualitativa do crescimento microbiano, e em alguns casos, não é possível sequer se falar da existência de uma espessura definida.

Para descrever as cinéticas em um filme biológico BELKHADIR (1986) propõe uma cinética intrínseca da velocidade de crescimento da biomassa ativa ( $r_{Ma}$ ) e uma cinética da velocidade de inativação ( $r_{Md}$ ). A primeira ( $r_{Ma}$ ) é de ordem zero em relação ao substrato e de primeira ordem em relação à massa ativa de microrganismo ( $Ma$ ).

$$r_{Ma} = \mu_{\max} \cdot Ma \quad (\text{eq. 10})$$

onde:  $\mu_0$  = taxa de crescimento máxima ( $T^{-1}$ )

$Ma$  = massa ativa de microrganismos por unidade de superfície ( $ML^{-2}$ )

A cinética de inativação depende da densidade celular (efeito de confinamento) e da acumulação de inibidores.

$$r_{Md} = K_I \cdot I \cdot Ma \quad (\text{eq. 11})$$

onde:  $K_I$  = constante de inativação ( $M^{-1} L^3 T^{-1}$ )

$I$  = concentração de inibidores ( $ML^{-3}$ )

A concentração em inibidores é proporcional a densidade celular:

$$I = \alpha \cdot Ma$$

Em regime permanente de funcionamento em relação à  $Ma$  (fim da fase dinâmica de crescimento), têm-se:

$$Ma = (Ma)_{\max}$$

As observações de BELKHADIR mostram que a acumulação da biomassa sobre o suporte depende da superfície ainda não colonizada, ou seja:

$$[d Ma / dt]_{acc} = \mu_o Ma \beta [Ao - a / Ao]$$

onde:  $\beta$  = coeficiente representa o desvio entre o modelo e a realidade física do fenômeno, considerando uma superfície de taxa do biofilme diferente da superfície geométrica do suporte

a= superfície ocupada

Ao = superfície inicial

A partir desse conceito, é possível simular a evolução em função do tempo para a biomassa ativa, a biomassa inativada e a massa total do biofilme na fase dinâmica e linear de crescimento, após obtenção das constantes cinéticas:  $\mu_o$ ,  $(Ma)_o$  e  $(Ma)_{max}$ .

Esse modelo mostra que o processo biológico com biofilme é bem controlado por fatores fisiológicos como inibição e limitações difusionais no interior do biofilme.

## 2.4 - Nitrogênio, Nitrito e Nitrato, possíveis produtos inibidores no experimento

A cinética da oxidação de nitrogênio amoniacal para Nitrito e Nitrato em reatores biológicos de leito fluidizado foi estudada extensivamente por SHIEH e KEENAN (1986). Porém, poucos trabalhos foram realizados de forma considerável sobre a cinética desta oxidação para Nitrato neste tipo de reator.

A cinética desta reação é importante porque é desejável minimizar a concentração de ambos, nitrato e nitrito, em efluente tratado num reator de leito fluidizado. Adicionalmente, uma compreensão da cinética de nitrito é necessária para o cálculo das devidas propriedades como o perfil do pH no biofilme, juntamente com o reator, (ARVIN e KRISTEEN (1982), LIU e PFEFFER (1991), todos citados em BROSILOW et al. (1996)), porque a alcalinidade não é produzida pelo consumo inicial de nitrato, mas apenas pela redução posterior para nitrito. De forma similar, tais propriedades, como o perfil de

crescimento do biofilme, dependem não apenas da concentração do nitrato, mas também das concentrações de produtos de redução intermediária (porque o crescimento do biofilme ocorre sobre o consumo de ambos, nitrato e os produtos de redução intermediária).

BOAVENTURA E RODRIGUEZ (1988), ressaltam duas suposições incluídas em seus modelos: (a) que a concentração máxima de nitrito deve ocorrer no ponto onde a concentração nitrato se torna zero, ambas no fluido de carga e dentro do biofilme; e (b) que o biofilme não pode ser parcialmente penetrado por ambos, nitrito e nitrato.

## 2.5- Possível Efeito de Anaerobiose

Os corantes com características azóicas, devido a presença de um ou mais grupos azos ( $-N=N-$ ), em associação com um ou mais anéis aromáticos, são utilizados principalmente nas cores vermelha, amarela e laranja. Estas moléculas são de difícil degradabilidade, porém, sob condições anaeróbias, alguns tipos de bactérias podem degradar o corante, quebrando a ligação e formando aminas aromáticas como benzina, acetilbenzina, etc. (BISHOP, 1996).

Por volta de 1937, BROHM e FROWEIN, citados em GUANGLIANG et al. (1992), descobriram a descoloração da tintura azo em produtos laticínios estragados. Os aminos são considerados como produtos de reação, de forma que a segmentação redutiva da ponte azo foi conseguida através de um número de organismos com enzimas específicas. O primeiro passo da degradação é a separação do grupo azo, sob condições anaeróbias. Porém, sob condições aeróbias é bem conhecido que compostos aromáticos simples (corante também utilizado nos processos têxteis), podem ser degradados via hidroxilação, com abertura do anel.

GUANGLIANG et al. (1992), sugerem que todo o esgoto de indústria têxtil seja tratado sob condições anaeróbias como a primeira parte do tratamento, para o segmento redutivo da ponte azo. E o segundo passo deve ser tomado em condições aeróbias para a posterior decomposição dos possíveis tóxicos e aminos aromáticos carcinogênicos, (Figura 4).

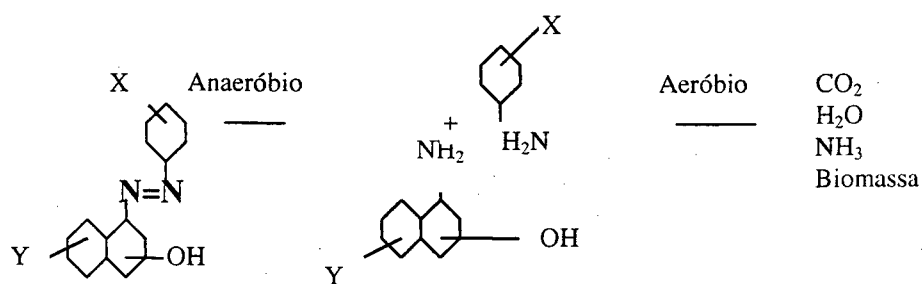


Figura 4 - Modelo de sistema anaeróbio-aeróbio degradando a ponte azo e o anel aromático

Fonte: GUANGLIANG et al. (1992).

## **CAPÍTULO III**

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 - Sistema Piloto de Tratamento**

##### **3.1.1- Sistema batch**

Neste trabalho foi utilizado como unidade experimental, um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, constituído por uma estrutura vertical (coluna de acrílico transparente de 200 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno), com fluxo ascendente, conectado na parte inferior a um dispositivo tronco cônico em nylon, com altura de 15 cm e diâmetro interno de 9cm, onde o reator é alimentado pela vazão do afluente a ser tratado e pelo gás (ar). Este último é introduzido por meio de três difusores porosos posicionados em um ângulo de 120°. Na parte superior encontra-se uma zona de desagregação, com a finalidade de separar as fases líquidas e gasosas, através de dois tubos concêntricos de PVC, com diâmetros internos de 10 e 20 cm, respectivamente, e alturas de 15 e 6,5 cm. O sólido utilizado como material suporte a ser fluidizado foi o OSBG (Optimized Support for Biological Growth), patente francesa nº 8703611 - março de 1987, que favorece uma maior área superficial por unidade de volume, alcançando desta maneira concentrações mais altas de biomassa fixa, com pequena produção de lodo .

Esses suportes são esferas de poliestireno com densidade de 1180 kg/m<sup>3</sup> e diâmetro médio de 2,7 mm, que sofreram um tratamento de superfície com ácido nítrico e solução sulfocrônica, com o intuito de promover características de rugosidade (microcavidades), compatíveis com o crescimento e desenvolvimento bacteriano. A velocidade mínima de fluidização, medida em leito bifásico, é da ordem de 22,63 m/h. Este material já fora testado com sucesso por outros pesquisadores (TAVARES, 1992; WOLFF, 1997; BARTHEL, 1998). A utilização deste suporte está inserida em um programa de pesquisa

desenvolvidas em cooperação entre o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFSC e a “Unité de Recherche Traitement Biologique Institut National Des Sciences Appliquées” - URTB/INSA - Toulouse (França).

A Figura 5 apresenta um esquema de sistema de tratamento, observa-se um tanque misturador com capacidade para 200 litros, responsável pelo armazenamento do efluente a ser tratado, facilitando assim o ajuste do pH e da DQO desejada para o ensaios.

O efluente era levado ao reator através de uma bomba centrífuga de vazão regulável, medida por um rotâmetro de água. O Ar utilizado na unidade experimental era proveniente de uma linha de ar comprimido, provida de filtro, manômetro e rotâmetro para medição da vazão.

Após o efluente sair da zona de desagregação, passava por um decantador, com volume de 40 litros, onde eram retidos o excesso de biomassa e as partículas de OSBG que porventura fossem arrastados do reator. Em seguida, o efluente era levado para um tanque de 100 litros, que também recebia ar comprimido, e deste, parte era recirculado ao reator, através de uma segunda bomba centrífuga regulável, com o objetivo de melhorar a fluidização do material suporte, e parte era descartado para o esgoto, (Figuras 5a, 5b, 6a e 6b).

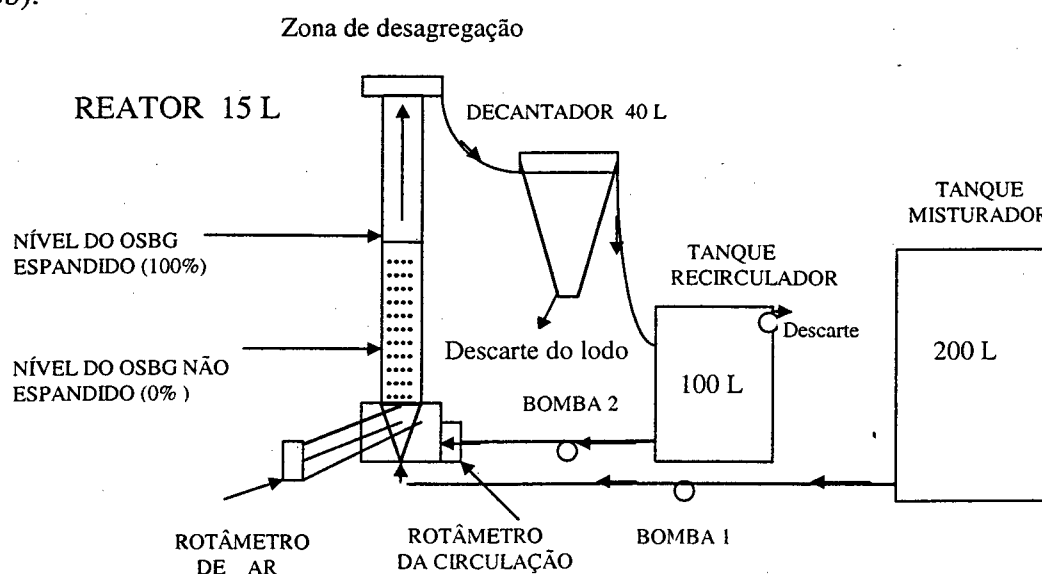


Figura 5a: Esquema do Sistema Piloto de Tratamento em Batch

### 3.1. 2 - Sistema contínuo

O sistema contínuo foi realizado com as mesmas condições do sistema em batch citado acima, e de acordo com a Figura 5b o sistema foi alimentado por um tanque com capacidade de 1000 L do efluente a ser tratado, durante 7 dias de ensaio.

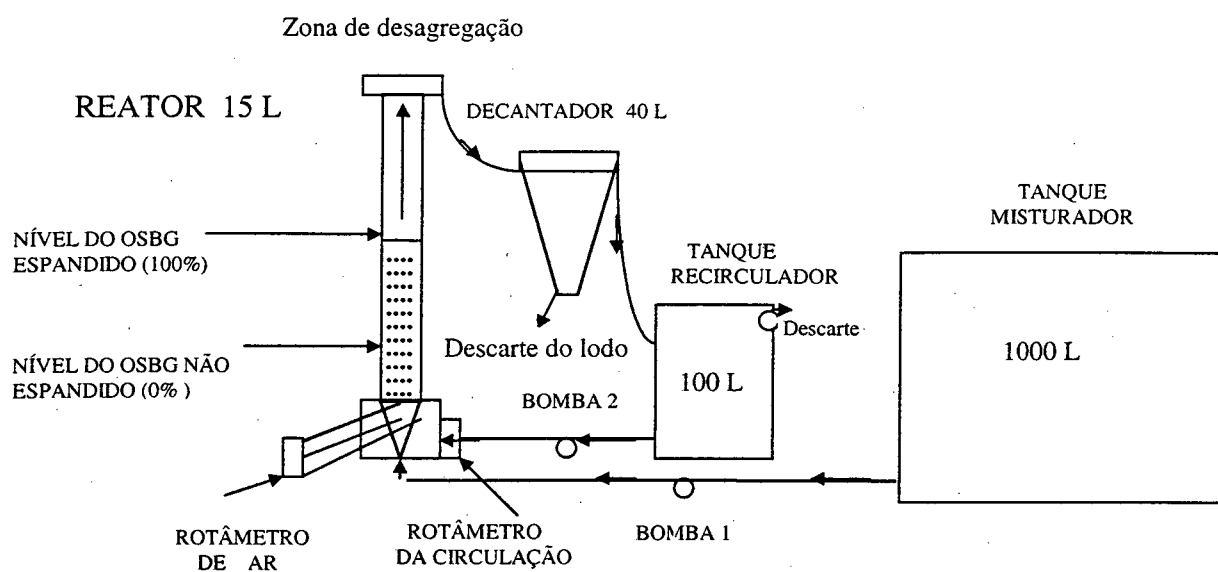


Figura 5b: Esquema do Sistema Piloto de Tratamento Contínuo

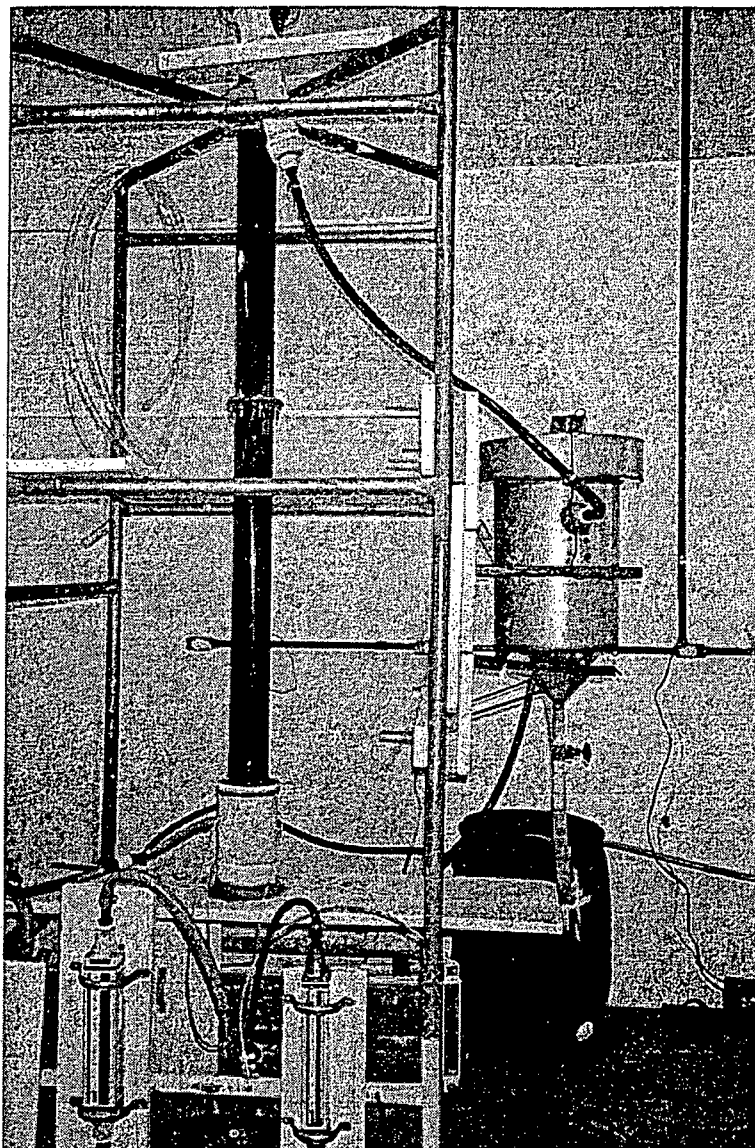


Figura 6 – Foto do sistema piloto

### 3.2 - Substrato

O reator foi alimentado com um substrato sintético, devido a dificuldade de estocar grandes quantidades de efluente têxtil in natura, necessário à operação, e a vantagem de possibilitar um controle mais preciso das características da água à tratar. O experimento do líquido simula um dia de operação de uma indústria têxtil, onde processam-se três banhos: banho de pré-alvejamento, banho com corante azul e banho com corante vermelho, que correspondem a 90% do volume do efluente preparado para o reator. Os outros 10%



restantes são de nutrientes, para os microrganismos (Tabelas 1 e 2), simulação e esgoto sanitário da indústria.

Tabela 1 - Composição dos produtos do efluente têxtil preparado (mg/l), para as diferentes DQO analisadas.

PRODUTO	PRÉ- ALVEJAMENTO			SOLUÇÃO AZUL			SOLUÇÃO VERMELHO		
	1000	800	600	1000	800	600	1000	800	600
DQO solúvel (mg/l)									
Dispersante	46	37	28	70	60	50	104	93	82
Umectante	56	48	36	6	5	4	8	7	6
Soda Cáustica	23	13	90	74	63	52	-	-	-
Peróxido de Hidrogênio	46	37	28	-	-	-	-	-	-
Ácido Acético Glacial	46	37	28	34	23	16	-	-	-
Deslizante				30	20	10	38	27	16
Sal Refinado				430	320	210	700	600	500
Barrilha				38	24	17	370	260	150
Detergente				38	24	17	63	52	41
Corante Azul				43	32	21	-	-	-
Corante Vermelho				4	3	2	-	-	-

Os corantes reativos utilizados foram: Azul BTE eniativo RN, vermelho BTE eniativo supra e Laranja BTE 3R. No início de cada tratamento adicionava-se uma pequena concentração de anti-espumante, para evitar os transtornos operacionais devido às substâncias surfactantes.

Tabela 2 - Concentração em mg/l do efluente sintético-nutriente

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	PROCEDÊNCIA
Acetato de amônia	1.00	Vetec
Glucose anidra	0.74	Vetec
Fosfato de potássio dibásico	0.70	Reagen
Cloreto de cálcio	0.06	Synth
Sulfato de magnésio	0.06	Nuclear
Cloreto férrico	0.06	Reagen

### 3.3 - Inoculação dos Microrganismos

Antes de cada ensaio foi realizada uma inoculação do reator com um volume de 2 litros de lodo ativado da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC, ficando em anaerobiose durante 12 horas, com o objetivo de criar uma situação de “stress” para os microrganismos, com o intuito de facilitar a formação inicial do biofilme mais rapidamente.

### 3.4 - Condições Experimentais

Inicialmente foram realizados dois (2) experimentos, onde cada ensaio teve uma duração aproximada de 5 dias, com o objetivo de se obter o ponto ideal de coleta de amostras no reator e escolha de metodologias adequadas para os parâmetros de acompanhamento e alguns ajustes de montagem do reator.

Verificado o ponto de coleta e a metodologia, realizou-se nove (9) ensaios por seqüência, tendo cada ensaio durabilidade de aproximadamente 5,5 dias, em circuito fechado (batch), com objetivo de estudar a cinética microbiana.

Os três primeiros ensaios foram realizados, com uma concentração de DQO solúvel inicial de aproximadamente 1000 mg/l (ensaio 1). Já os ensaios seguintes (2) trabalhou-se com uma DQO de aproximadamente 800 mg/l. Os três últimos experimentos (ensaio 3), tiveram uma DQO solúvel inicial de aproximadamente 600 mg/l.

Posteriormente, para comparação e verificação da cinética em sistema contínuo com reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, efetuou-se outros dois ensaios com concentrações de aproximadamente 700 mg/l de DQO solúvel.

O pH foi ajustado com solução de soda, entre 6.8 a 7.5, sendo as condições operacionais do reator são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais do reator de leito fluidizado, valores médios.

Ensaio	S <sub>0</sub> (mg DQO sol./l)	Trh (min.)	Duração do ensaio (dias)	Expansão do leito (%)	Q total (l/dia)	Q rec. (l/dia)	Q ar (l/dia)
1 a 3	1000	-	5,5	100	-	-	110
4 a 6	800	-	5,5	100	-	-	110
7 a 9	600	-	5,5	100	-	-	110
Sistema Contínuo	700	23	7,0	100	720	690	110

Obs: A carga orgânica volumétrica aplicada (COV) nos ensaios em sistema contínuo foi de 43 Kg DQO sol./m<sup>3</sup>.dia, ou 8 Kg COT/m<sup>3</sup>.dia

O monitoramento do reator foi feito diariamente, para amostras em triplicatas, com medidas da fase líquida: sólidos em suspensão totais, nitrogênio total (NTK), nitrato, carbono orgânico total (COT), oxigênio dissolvido (OD), pH, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO); e medidas da fase sólida: concentração celular do biofilme. Para os cálculos dos coeficientes cinéticos de desenvolvimento do biofilme utilizou-se os modelos de Monod e Haldane (ROZICH & GAUDY, 1992), apresentados no item 2.3.

As metodologias usadas nas análises da fase líquida, para amostras coletadas instantaneamente no meio do reator, seguiram os padrões do “Standard Methods” (APHA, AWWA, WEF, 1992).

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo espectrofotômetro HACH DR/4.000U, utilizou-se comprimento de onda de 600 nm, após digestão em meio ácido. Os sólidos em suspensão totais, determinados através de uma prévia filtração à vácuo da amostra em papel filtro Millipore (0,45 µm) e posterior pesagem do resíduo filtrado seco. O Nitrogênio total, medido por digestão em meio fortemente ácido a temperatura elevada, e auxiliada pela ação catalizadora do mercúrio e selênio, seguida de

destilação com arraste de amônia utilizando-se o aparelho de marca VELP - modelo Scientific UDK 130 A. O Nitrato, feito no DIONEX-120, aparelho de cromatografia líquida por troca iônica. O pH, medido pelo método eletroquímico com aparelho Digimed DM2. O Oxigênio Dissolvido (OD) e a Temperatura, por método eletroquímico com oxímetro ATI Orion, modelo 835. O Carbono Orgânico Total (COT) determinado pelo aparelho TOC 5.000 A (SHIMADZU), princípio físico-químico da combustão, calibrado com padrões por meio de curva analítica; após filtração em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , a amostra era aspirada por um pequeno capilar para o forno de TC (Carbono Total) com temperatura de 680 °C e logo em seguida lida no canal IC (Carbono Inorgânico). Da diferença entre TC e TI resulta o valor do COT em mg/L. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), foi determinada pelo método manométrico, por um período de incubação de 5 dias a 20°C, utilizando-se o aparelho HACH - modelo TRACK.

A concentração celular do biofilme, foi determinada pela medida da absorvância, a 560 nm, de suspensões diluídas do meio do efluente. A sua conversão em concentração da massa de matéria seca por unidade de volume, foi feita através da reta de calibração. As medidas foram executadas em espectrofotometria (Anexo 2). Sendo a amostra de OSBG agitada num volume conhecido de água destilada, com o intuito de desprender a totalidade da biomassa e posteriormente feito a leitura, adaptado do protocolo apresentado por ROCHA (1992).

Também foram efetuadas algumas fotos do biofilme observado no microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30), do laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, com o objetivo de verificar a fixação bacteriana na superfície do suporte e observar a estrutura do biofilme. Quanto a morfologia dos microrganismos, foi retirada amostras de biofilme desprendido do OSBG, e fixadas em lâminas para coloração de Gram e observações no microscópio binocular da OLYMPUS - BX 40 com analisador de imagem através de computador, modelo BX 40.

O mecanismo da coloração de Gram não está ainda perfeitamente elucidado, porém se relaciona indubitavelmente à diferença de composição da parede celular nas bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Nas Gram-positivas, a parede celular é

fundamentalmente constituída por um espessa lâmina mucoptídica, que retém o complexo I<sub>2</sub>-proteína no interior do corpo bacteriano. Nas Gram-negativas, ao invés, o tratamento com álcool aumenta condideravelmente a permeabilidade do invólucro externo que circunda a fina camada mucopeptídica, propiciando a remoção da iodopararrosanilina. Assim sendo, se após a ação do álcool, fazermos uma coloração de fundo pela fucsina, as bactérias Gram-negativas aparecerão vermelhas, ao passo que as Gram-positivas aparecerão roxas, isto é, conservarão a cor violeta.

## CAPÍTULO IV

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 - Ensaios em sistema batch.

A Tabela 4 apresenta os valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios 1 a 9.

Tabela 4 - Resultados médios obtidos nos ensaios 1 a 9.

PARÂMETROS	Experimento 1 - 3		Experimento 4 - 6		Experimento 7 - 9	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
TEMPO	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
DQO sol. (mg/l)	983±50	679±10	767±218.9	219±20	529±50	138±30
OD (mg/l)	3.5±0.5	3.5±0.5	4.7±0.5	4.7±0.5	5.2±0.5	5.2±0.5
Conc. Cel. (mg/l)	226.5±9	146±9	209.5±6	233±5	209.5±3	402.5±2
Nitrogênio T.(mg/l)	52.2	28.4	48.7	38.2	34	16.6
Nitrato (mg/l)	1.3±0.6	21.2±2.5	0.9±0.2	19.4±1.6	0.6±0.4	14.2±1.2
COT (mg/l)	309±15	219±9	172±13	58±7	102±10	60±5
SST (mg/l)	79±18	98±5	100±19	12±8	59.6±8	10±9
DBO sol. (mg/l)	482±30	298±15	352±25	108±12	221±19	98±9
pH	7.5±0.2	7.2±0.2	7.39±0.2	6.1±0.2	7.4±0.2	7.1±0.2
Temperatura (°C)	26±1	34±1	25±1	33.1±1	26±1	31±1

Obs: Os resultados são apresentados pela média obtida dos ensaios e o cálculo de desvio.

Durante os ensaios, manteve-se a estabilidade dos parâmetros: pH em aproximadamente 7,3 e OD entre 3, 4,7 e 5,2 mg/l, a temperatura variou entre 25 a 34 °C; mostrando condições ótimas de oxigenação e para o crescimento microbiano conforme trabalhos realizados por COSTA, 1989; WOLFF, 1997; e BARTHEL, 1998, os quais

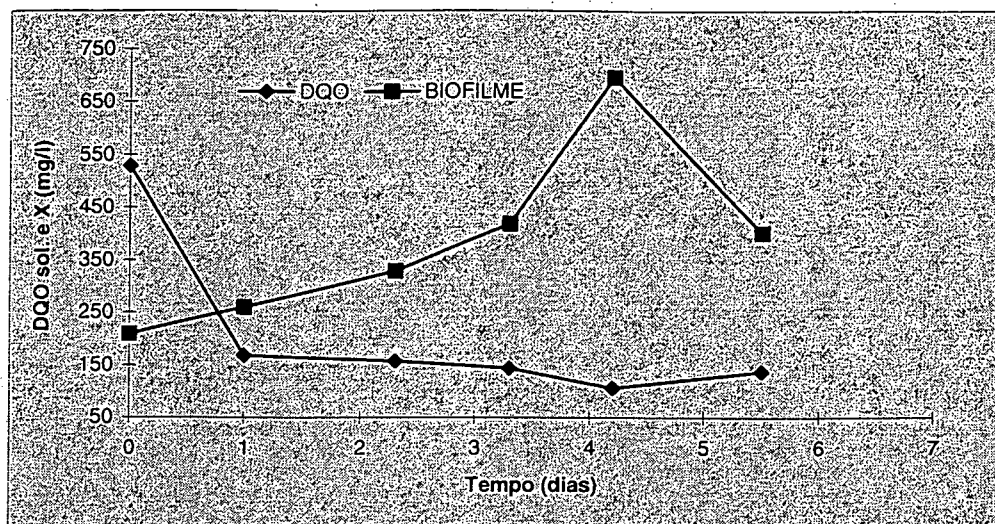


Figura 9 - Curva da degradação da DQO solúvel inicial de 600 mg/l e evolução do biofilme (X).

Observa-se nas Figuras 8 e 9, com DQO sol. inicial de 800 e 600 mg/l, respectivamente, que há uma diminuição progressiva da DQO solúvel, chegando a 78% de remoção da DQO antes do segundo dia de ensaio. No ensaio de DQO sol. inicial 1000 mg/l (Figura 7) ocorreu uma diminuição progressiva da DQO solúvel até o terceiro dia de ensaio, chegando a 50%; a partir de 3,5 dias há um aumento da redução da DQO.

As Figuras 10 e 11 apresentam a degradação na concentração de Nitrogênio total e a evolução de Nitrato ao longo dos ensaios, respectivamente.

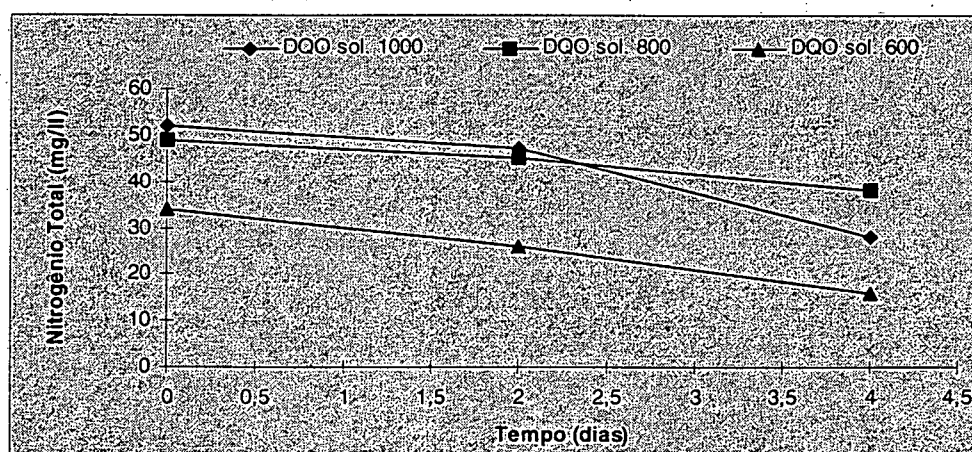


Figura 10 - Nitrogênio degradado pelo metabolismo bacteriano ao longo dos ensaios de 1 a 9.

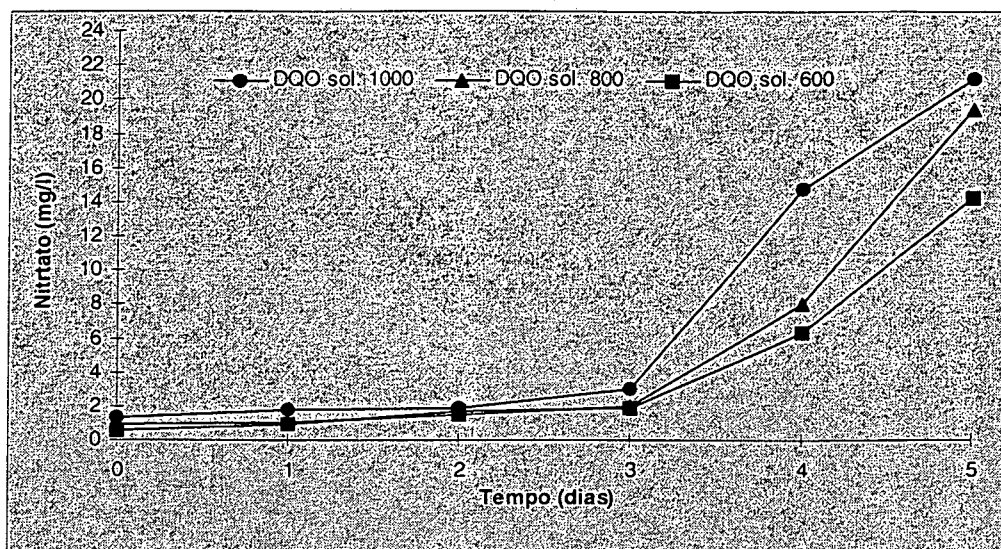


Figura 11 - Nitrato formado pelo metabolismo bacteriano ao longo dos ensaios 1 a 3.

O processo de nitrificação fica evidenciado, nas Figuras 10 e 11, com diminuição na concentração de Nitrogênio total e o aumento na concentração de nitrato após o terceiro dia, acompanhada pelo aumento da DQO solúvel e também pela queda na concentração do biofilme formado (Figuras 7 a 9).

Para encontrar o ponto máximo da reação, observa-se nas Figuras de 7 a 9 que o ponto máximo do biofilme encontra-se após o terceiro dia onde o Nitrato ainda está em baixa concentração (Figura 11), mas devido ao metabolismo bacteriano este é produzido, havendo uma possível inibição do crescimento celular (X).

Para melhor visualização, a Figura 12 apresenta a evolução do biofilme, conjuntamente, para os ensaios 1 a 3, em termos de concentração celular dos microrganismos.



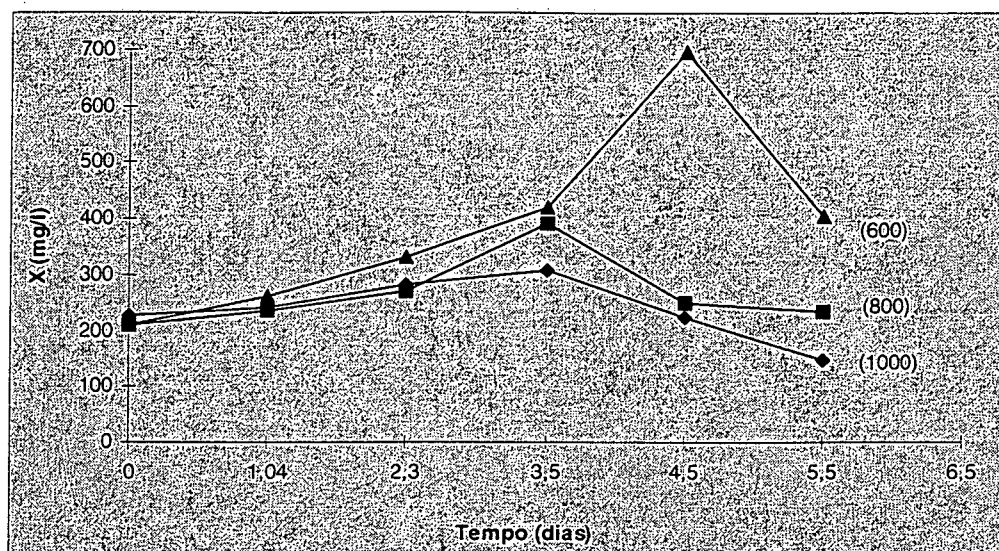


Figura 12 - Evolução do crescimento do biofilme para as três diferentes concentrações de substrato testadas.

Há um aumento na concentração do biofilme a medida em que se processa a degradação do substrato. Para as concentrações de DQO mais elevadas (800 e 1000 mg/l, verificou-se decaimento na concentração do biofilme a partir de 3,5 dias do início do ensaio. Para a DQO de 600 mg/l, o biofilme entra em fase de decaimento após 4,5 dias.

As concentrações do biofilme observados entre:

- 1000 mg/l de DQO sol. inicial: 150 a 230 mg/l;
- 800 mg/l de DQO sol. inicial: 200 a 230 mg/l;
- 600 mg/l de DQO sol. inicial: 200 a 400 mg/l.

Ou seja, um aumento na concentração inicial do substrato ( $S_0$ ) é um fator de inibição para o crescimento celular, devido provavelmente a presença de inibidores em maior concentração.

As figuras 13 e 14 apresentam a evolução do Carbono Orgânico Total e dos Sólidos em Suspensão Totais ao longo do tempo do ensaio, respectivamente.

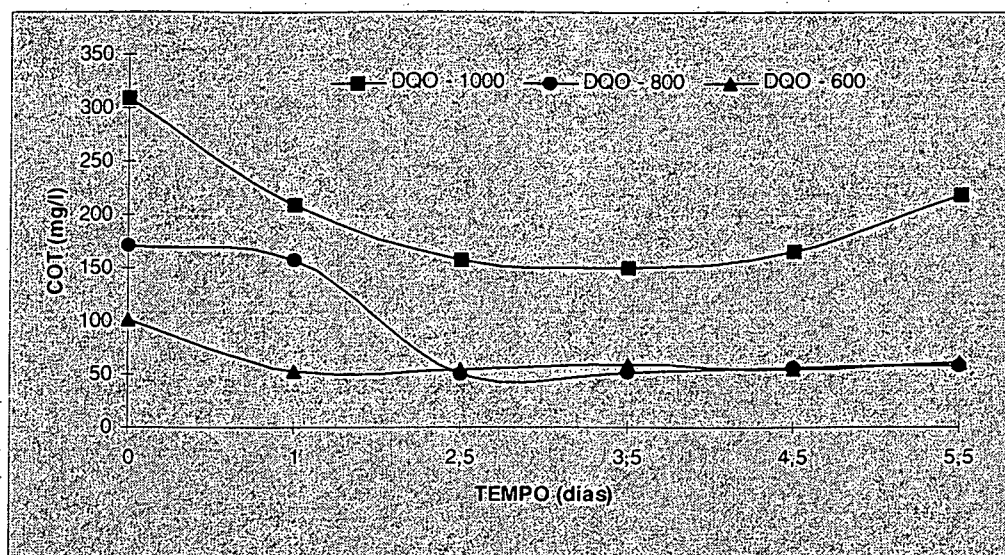


Figura 13 - Evolução do Carbono Orgânico Total ao longo dos ensaios 1 a 3.

O carbono orgânico total (COT) acompanha a evolução de DQO. Para as 3 (três) concentrações testadas há uma diminuição progressiva deste parâmetro, com maior velocidade até 2,5 dias. Na DQO solúvel inicial 1000 mg/l houve aumento do COT após 3,5 dias de ensaio. Isto ocorreria devido a alta concentração de metabólitos tóxicos resultantes da degradação.

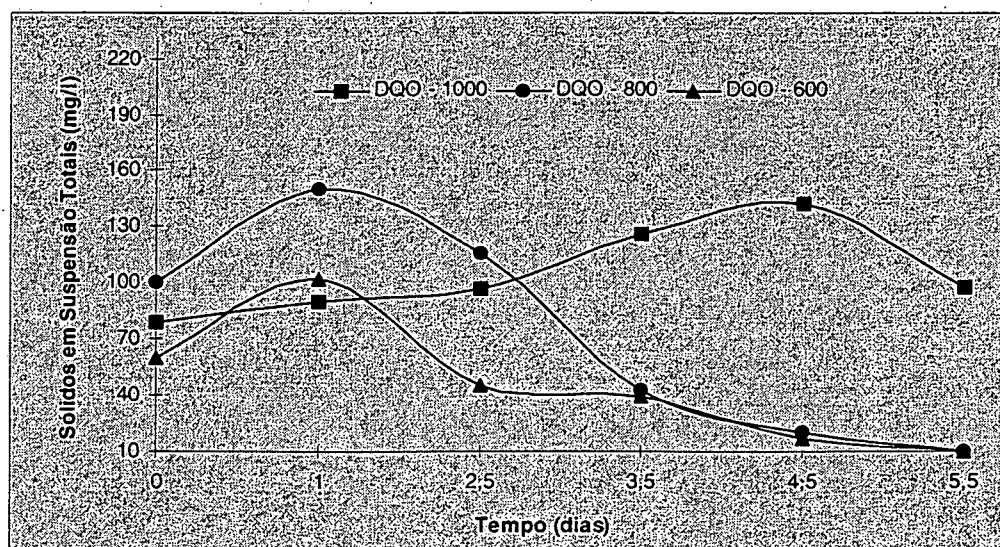


Figura 14 - Evolução dos Sólidos em Suspensão Totais ao longo dos ensaios 1 a 3.

Existe uma relação entre os Sólidos Suspensos Totais e a evolução da concentração do biofilme. Observa-se na Figura 14 que, para as DQO sol. iniciais de 600 e 800 mg/l, a presença de sólidos em suspensão é maior durante as fases iniciais de acumulação do biofilme alcançando 90 mg/l para DQO sol. inicial de 800 mg/l e 150 mg/l para a DQO sol. inicial de 600 mg/l; a partir de 2,5 dias a maior concentração do biofilme (Figura 12) induz a uma diminuição no teor de sólidos em suspensão (Figura 14), até sua estabilização em torno de 10 mg/l para as DQO sol. iniciais de 1000 e 800 mg/l. Para a DQO sol inicial 1000 mg/l os sólidos em suspensão totais permanecem com valores superiores a 70 mg/l, alcançando um máximo de 145 mg/l em 4,5 dias após o início do ensaio, decrescendo em seguida a cerca de 90 mg/l para 5,5 dias.

Observa-se também que a concentração de biofilme é maior para as menores DQO testadas (600 e 800 mg/l). Após o terceiro dia de início do experimento, quando inicia-se o processo de nitrificação (visualizado na Figura 11), ocorre a inibição do crescimento celular, com maior intensidade na DQO sol. inicial 1000mg/l, quando os microrganismos são desativados progressivamente e já não podem mais degradar o substrato ou seu produto (substrato inibidor) embora mantenham certas atividades enzimáticas.

Para todos os ensaios, não foi observada a fase estacionária do biofilme, ou seja, existe uma acumulação da biomassa no meio suporte constituída de bactérias ativas e inativas. A presença de produtos inibidores e o aumento da densidade celular na superfície do suporte conduzem ao aparecimento da fase de declínio, sem que a biomassa atinja antes um estágio de estabilização.

LERTPO CASOMBUT (1991) observou que um aumento na carga orgânica aplicada conduz a um aumento na densidade celular sobre o meio suporte. COSTA (1989) verificou uma correlação entre a colonização do suporte com a carga superficial aplicada, para as mesmas condições de atrito e cisalhamento no reator. Esses autores porém, trabalhavam com substratos sem efeitos inibidores. No presente trabalho, as características do efluente têxtil estudado e o aparecimento dos Nitratos, conduzem a inibição do processo,

antecipando a fase de declínio, sendo mais pronunciada para as maiores concentrações de substrato testadas.

Quanto a fase de latência (Lag), esta ocorre nas primeiras 12 horas de ensaio, não aparecendo na Figura 12.

#### 4.2 - Cálculo dos Coeficientes Cinéticos.

Com os dados da Figura 12, calculou-se a taxa específica de crescimento ( $\mu$ ) na fase exponencial para cada grupo de ensaios, utilizou-se a equação 5, apresentada no item 2.3. A Tabela 5 apresenta esses resultados.

Tabela 5 - Taxa específica de crescimento ( $\mu$ ), para os ensaios 1 a 9.

Ensaio	DQO sol. (mg/l)	$\mu$ (dias <sup>-1</sup> )
1 a 3	1000	0,0899
4 a 6	800	0,1493
7 a 9	600	0,1523

A Figura 15 permite visualizar a relação entre a taxa específica de crescimento ( $\mu$ ) do biofilme com a concentração do substrato ( $S_0$ ) em termos de DQO solúvel.

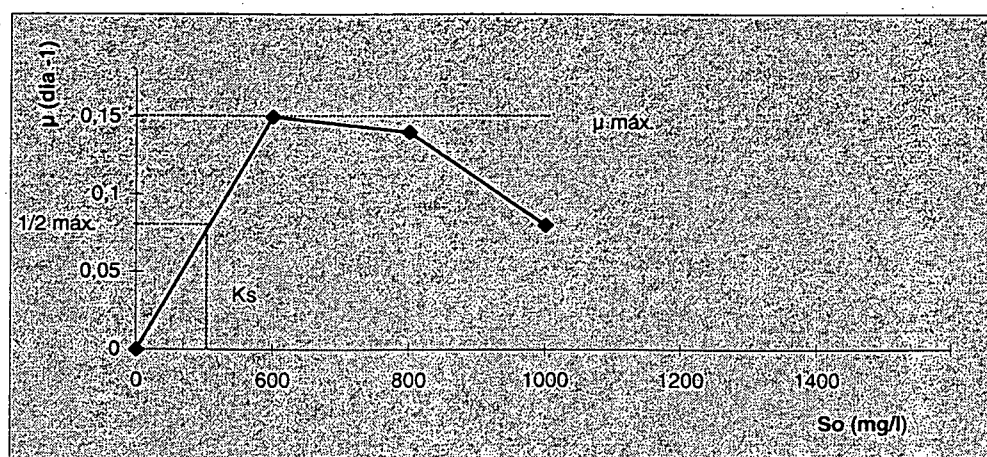


Figura 15 - Relação entre a taxa específica de crescimento e a concentração do substrato.

Observa-se na Figuras 15, que há um declínio de ( $\mu$ ) em função do aumento da concentração do substrato, evidenciando um efeito inibidor do substrato no crescimento microbiano.

Os coeficientes cinéticos dos modelos de MONOD e de HALDANE, foram determinados graficamente através dos dados da figura 15, e equação 2 para  $K_i$ , resultando em:

$$\mu_{\max} = 0,015 \text{ dias}^{-1}$$

$$K_s = 240 \text{ mg/l}$$

$$S^* = 650 \text{ mg/l}$$

$$K_i = 1.760,42 \text{ mg/l}$$

Calculando-se as taxas específicas de crescimento para outros valores de  $S_0$  através dos modelos de MONOD (eq.1) e de HALDANE (eq.2), pode-se traçar a Figura 16.

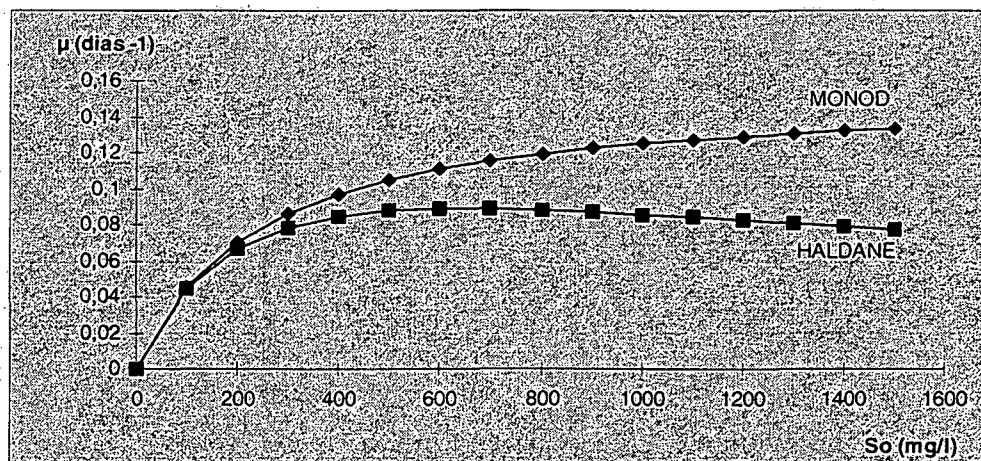


Figura 16 - Relação entre a taxa específica de crescimento do biofilme ( $\mu$ ) e a concentração inicial do substrato ( $S_0$ ) para os modelos de MONOD e HALDANE.

Os resultados calculados apresentado na Figura 16 são inferiores àqueles obtidos experimentalmente com os ensaios. Estes últimos apresentam contudo, uma menor

velocidade de multiplicação microbiana em função do aumento da concentração inicial de substrato ( $S_0$ ).

Essa relação é melhor visualizada na Figura 17, que mostram a evolução das taxas de crescimento ( $\mu$ ) e de decaimento ( $\mu^*$ ) do biofilme ao longo do tempo nos ensaios 1 a 9, calculados pelas equações 3 e 6, respectivamente.

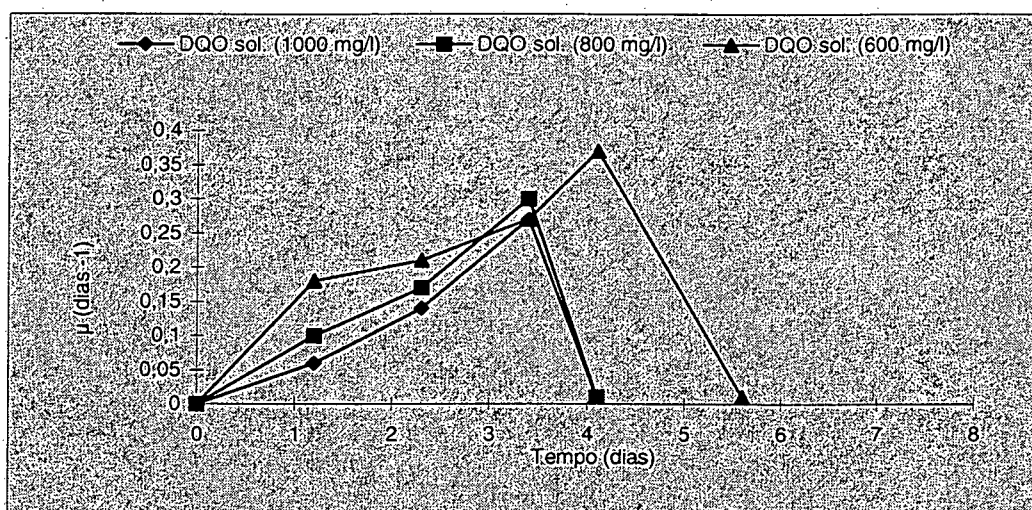


Figura 17 - Evolução da taxa de crescimento ( $\mu$ ) e decaimento ( $\mu^*$ ) do biofilme ao longo do tempo, para os ensaios 1 a 9.

Pode-se observar na Figura 17, que há um declínio ( $\mu$ ) em função do aumento da concentração do substrato ( $S_0$ ), provavelmente devido a agentes inibidores. As causas da parada de crescimento podem então ser traduzidas por um modelo com efeito inibidor, devido a produção e acúmulo de metabólitos tóxicos (Nitrito e Nitrato), onde na fase de declínio o número de microrganismos que morrem tornar-se progressivamente superior aos dos microrganismos que surgem (ROZICH & GAUDY, 1992).

O não ajustamento dos resultados obtidos nos ensaios com aqueles calculados através dos modelos de MONOD e HLADANE já era, de certa forma, esperado, uma vez que os modelos em questão foram desenvolvidos em sistemas com biomassa floculada. No caso do biofilme, vários autores ressaltam a necessidade de incluir a atividade bacteriana na formação da biomassa, mostrando que existe um regime permanente na fase líquida quanto ao consumo de substrato e um regime transitório na edificação do biofilme, onde aglomeram-se microrganismos ativos e inativos (CAPDEVILLE & NGUYEN, 1990; BELKHADIR, 1986; NGUYEN, 1989; LERTPOCASOMBUT, 1991).

Essa interpretação está baseada na presença de bactérias ativas que são responsáveis pela degradação do substrato, situadas na interface biofilme-líquido, e de bactérias inativas responsáveis pela acumulação do biofilme na superfície do suporte.

Segundo NGUYEN (1989) as hipóteses de base são:

- existe uma cinética intrínseca de crescimento de bactérias ativas de ordem zero em relação ao substrato e de ordem 1 em relação à sua concentração;
- existe uma cinética de inativação dependente da densidade celular (efeito de confinamento) e da acumulação de inibidores.

Os trabalhos de BELKHADIR (1986) com biofilmes anaeróbios e de NGUYEN (1989) com biofilmes aeróbios, concluem que os processos de crescimento e de consumo do substrato, em um biofilme, situam-se preferencialmente na interface biofilme-líquido, reagindo sob influência de fatores como: concentração inicial em substrato ( $S_0$ ) e concentração em oxigênio dissolvido (OD).

Os resultados aqui obtidos, para o reator de leito fluidizado trifásico aeróbio e afluyente têxtil, confirmam àqueles obtidos por NGUYEN (1989) e LERTPOCASOMBUT (1991), para biofilmes aeróbios, sendo interpretados dentro dessa nova visão.

### 4.3 - Ensaios em sistema contínuo

Foram efetuados dois ensaios (10 e 11) em sistema contínuo, cujas condições operacionais são apresentadas no item 3.4. Os valores médios dos resultados obtidos nesses ensaios são apresentados em anexo.

Os valores obtidos para o pH situam-se na faixa de 7,5 a 8,1; a temperatura do reator, embora não controlada, manteve-se na faixa de 26 a 35 °C e para o OD os valores variaram entre 3,5 a 4 mg/l. Valores estes recomendados para o tratamento de efluentes têxteis em leito fluidizado aeróbio, por WOLFF (1997) e BARTHEL (1998).

A carga orgânica volumétrica (COV) aplicada foi de 43 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia ou seja cerca de 8 Kg COT/m<sup>3</sup>.dia. Valor considerado elevado em relação aos estudos realizados por LERTPOCASOMBUT (1991): (COV  $\cong$  6,4 e 15,5 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia) e TAVARES (1995): (COV  $\cong$  8,0 e 9,0 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia) e dentro da faixa estudada por ROCHA (1992): (COV  $\cong$  13,29 e 52,6 Kg DQO total/m<sup>3</sup>.dia), ressaltando-se porém que esses autores trabalharam com efluentes de elevada biodegradabilidade, isto é, a relação DBO/DQO foi superior a 0,5, enquanto nesse estudo essa relação foi da ordem de 0,23, devido às características próprias do efluente têxtil.

A Figura 18 apresenta o material de suporte (OSBG) e a Figura 19 mostra detalhes da colonização por microrganismos no ensaio 10, após 6 dias de funcionamento do reator contínuo, observados no microscópio eletrônico de varredura.



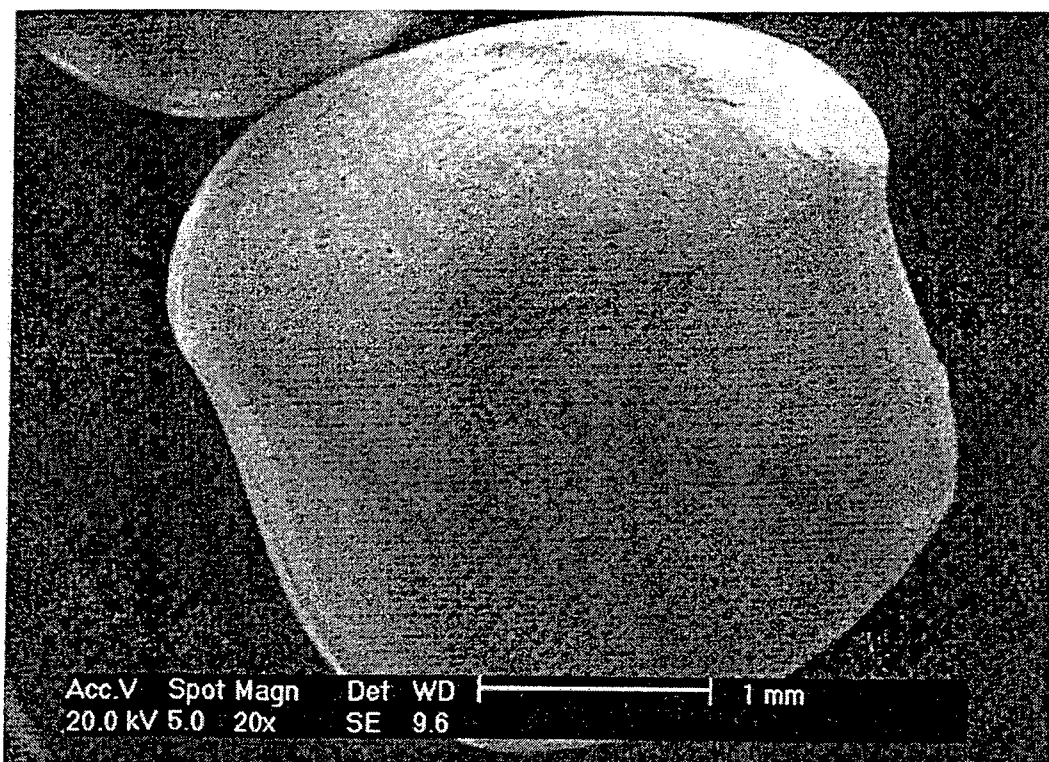


Figura 18 – Material de suporte (OSBG), com aumento de 20x, observado no microscópio eletrônico de varredura.

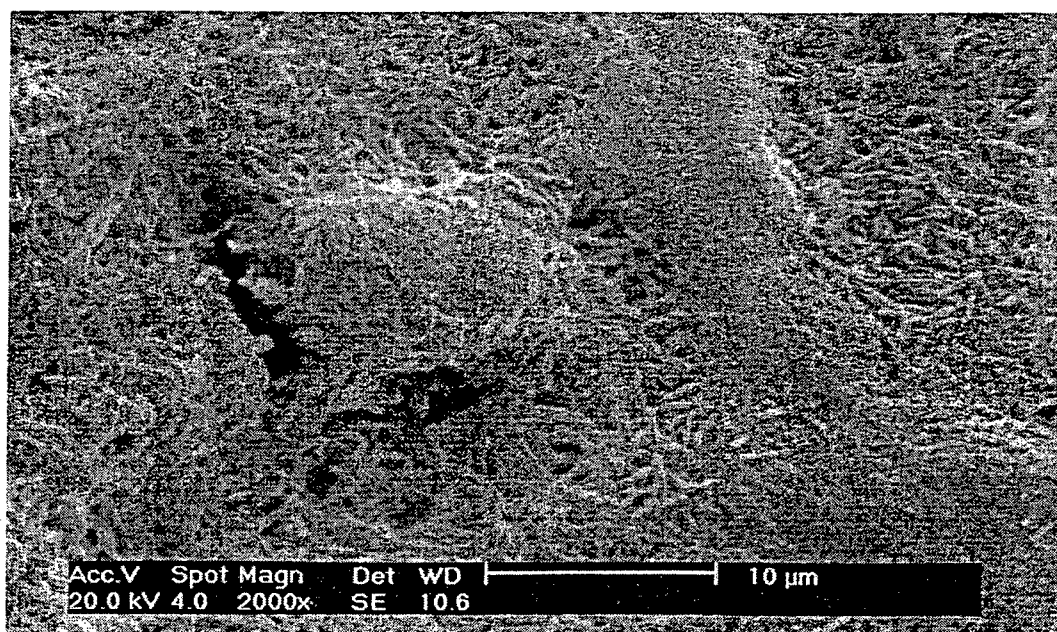


Figura 19 – Adesão dos microrganismos ao suporte (OSBG), aumento de 2000x, vista no microscópio eletrônico de varredura.

O material suporte (OSBG) possui em sua maioria a forma de pequenos cilindros, com microcavidades formadas com o tratamento superficial efetuado conforme descrito no item 3.1. A Figura 19 mostra uma grande coabitação de microrganismos na superfície de suporte, constituindo um biofilme fino e denso, com já fora anteriormente observado nos estudos de WOLFF (1997) e BARTHEL (1998).

Fragmentos do biofilme foram observados no microscópio binocular com tratamento de imagem, feita uma coloração de Gram em lâmina. A Figura 20 apresenta uma foto de uma dessas lâminas, com aumento de 100 vezes.

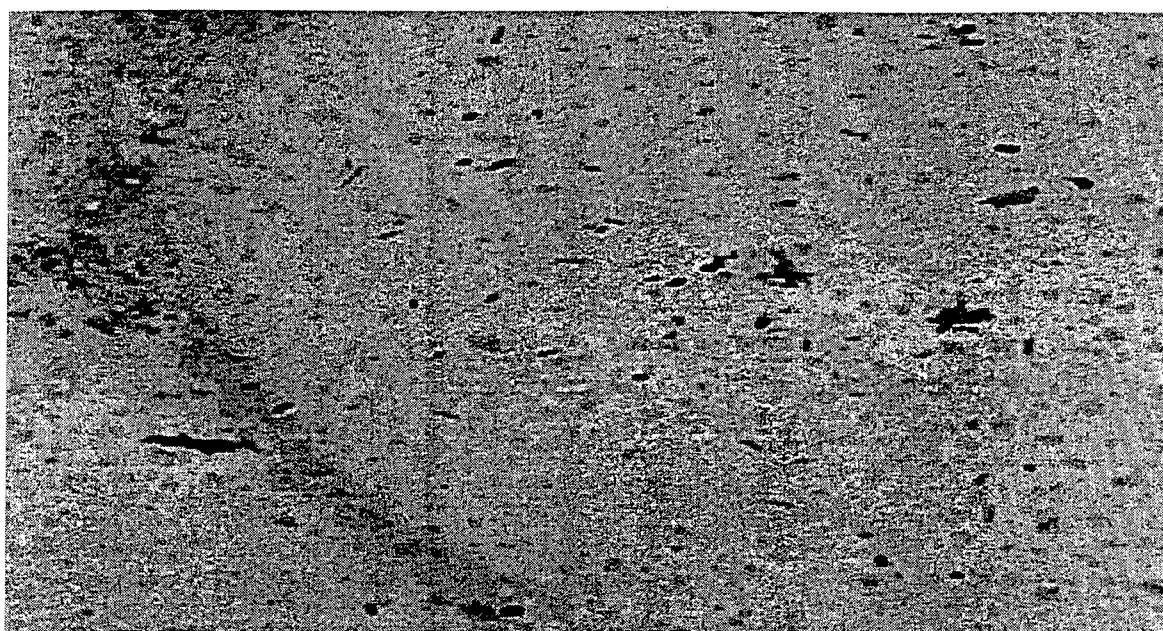


Figura 20 - Bastonetes Gram-negativos, biofilmes retirados do OSBG e visto em microscópio com aumento de 100x.

A Figura 21, apresenta a evolução da DQO solúvel média ao longo do tempo dos ensaios.

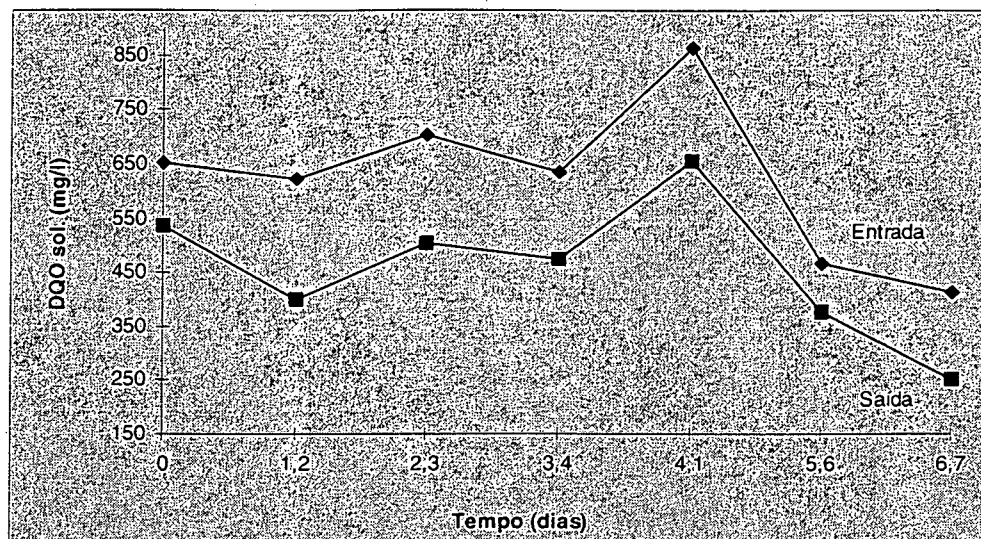


Figura 21 - Curva da degradação da DQO solúvel em sistema contínuo.

Observa-se na Figura 21, que há um abatimento da DQO solúvel, em torno de 28% até o quarto dia de ensaio, a partir do qual ocorre uma remoção progressiva chegando a 63% no final dos ensaios no tempo de 6,7 dias. Tendo em vista que o período de operação do reator foi relativamente curto (< 7 dias), não se atingiu o regime estacionário em relação ao consumo de substrato. Para as mesmas condições operacionais, WOLFF (1997) obteve cerca de 30% de remoção da DQO solúvel, quando o sistema atingir o regime estacionário de funcionamento.

No entanto, para reatores de lodos ativados, ORHON et al. (1992) observaram que a DQO residual de efluentes têxtil correspondente a 16% da DQO inicial, representando a fração não-biodegradável, resultando da matéria inicial inerte e da formação de subprodutos, por via biológica, da fração degradável inicial.

A Figura 22, apresenta a evolução do biofilme ao longo dos ensaios.

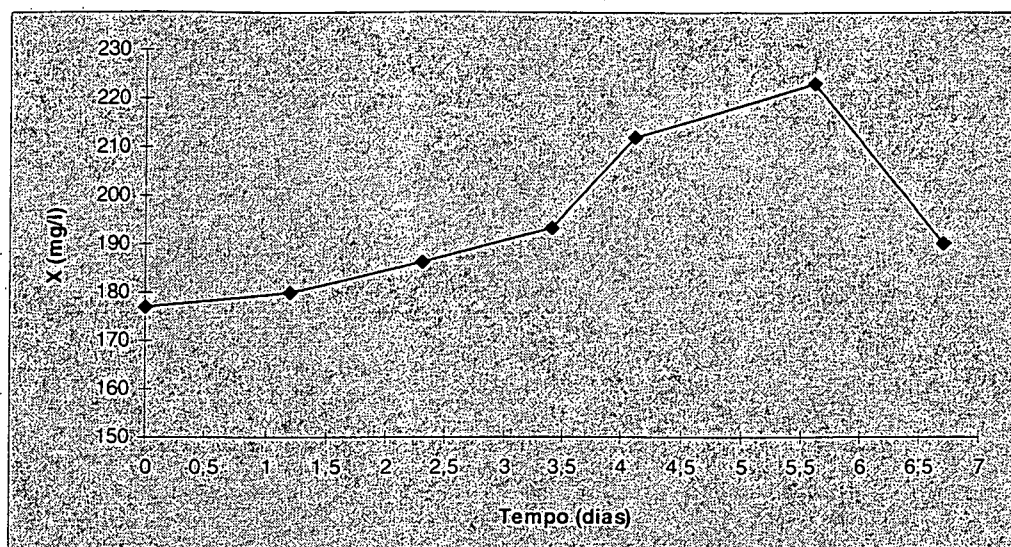


Figura 22 - Evolução do biofilme ao longo dos ensaios.

A evolução do biofilme mostra uma acumulação de biomassa até o tempo de 5,5 dias de funcionamento do reator, a partir daí observa-se uma queda nos valores da concentração de biomassa no suporte, indicando que para o tempo do ensaio, não se atingiu o estado pseudo-estacionário descrito por CAPDEVILLE et al. (1987), devido à ação de inibidores do processo e condições físicas de funcionamento do reator (cisalhamento e atrito).

As Figuras 23 e 24, apresentam a degradação do Nitrogênio e o Nitrato formado pelo metabolismo bacteriano, respectivamente.

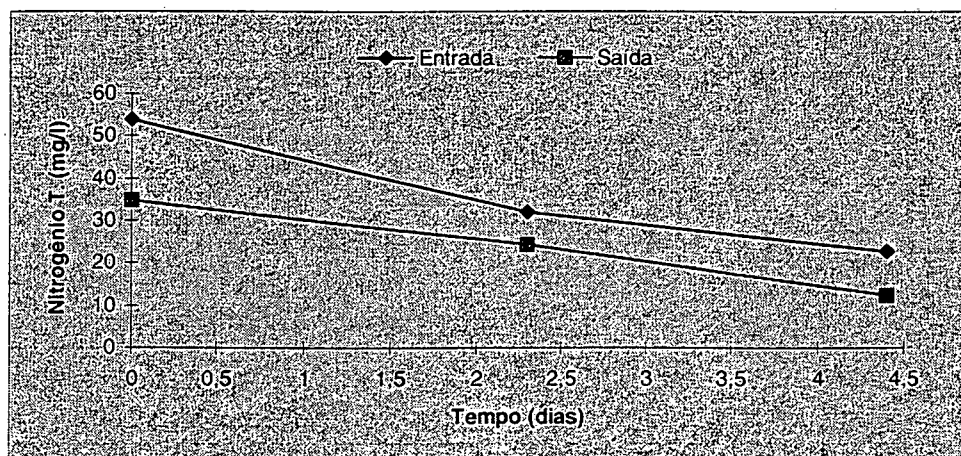


Figura 23 - Curva da degradação do Nitrogênio.

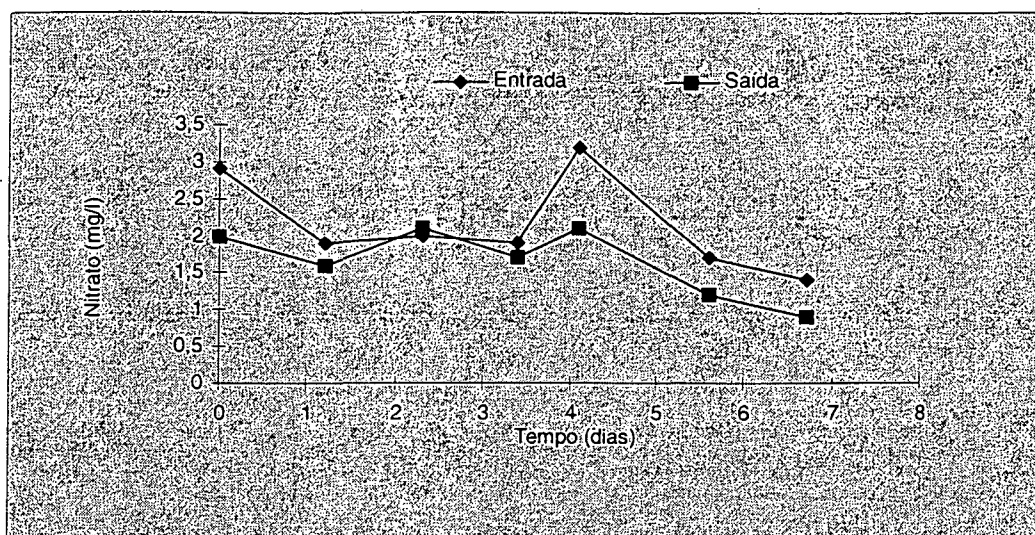


Figura 24 - Nitrato formado pelo metabolismo bacteriano.

Analisando-se as Figuras 21, 22, 23 e 24 evidencia-se a teoria desenvolvida por BELKHADIR (1986) e NGUYEN (1989), segundo a qual, os processo de crescimento do biofilme-e a degradação do substrato situam-se preferencialmente na interface biofilme-líquido, reagindo sob influência de fatores como concentração inicial de substrato, densidade celular (efeito de confinamento do biofilme) e acumulação de produtos inibidores, entre outros.

No caso, compostos químicos tóxicos do efluente têxtil e a presença de Nitratos agiram como substratos inibidores do processo de crescimento do biofilme, como já fora observado nos ensaios em sistema "batch", além das próprias condições físicas de funcionamento do reator, como meio suporte sujeito à fortes tensões de cisalhamento devido à vazão do líquido e elevada carga orgânica aplicada (COV).

As Figuras 25 e 26 apresentam a evolução do COT e dos Sólidos em Suspensão Totais, ao longo dos ensaios realizados em sistema contínuo, valores médios.



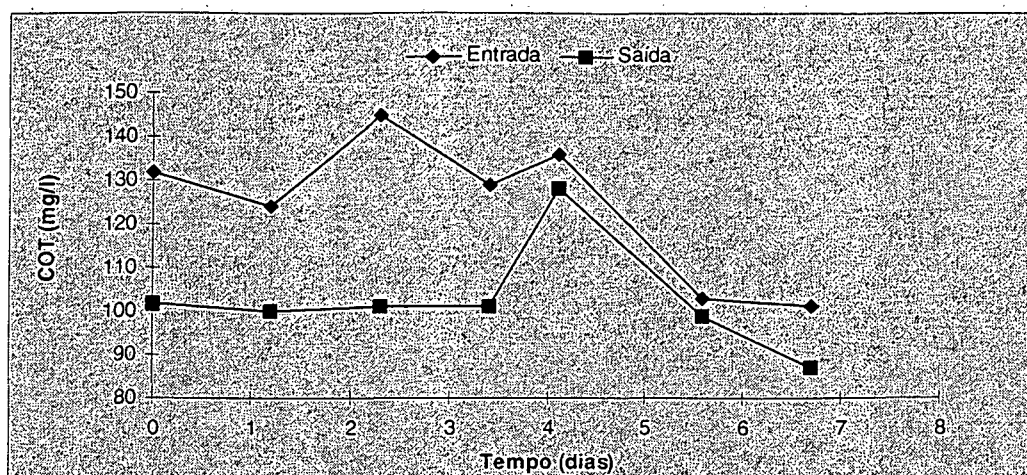


Figura 25 - Evolução do Carbono Orgânico Total nos ensaios.

O COT acompanha a evolução da DQO, nos primeiros 3 dias a saída mostra-se mais estável para COT que para DQO.

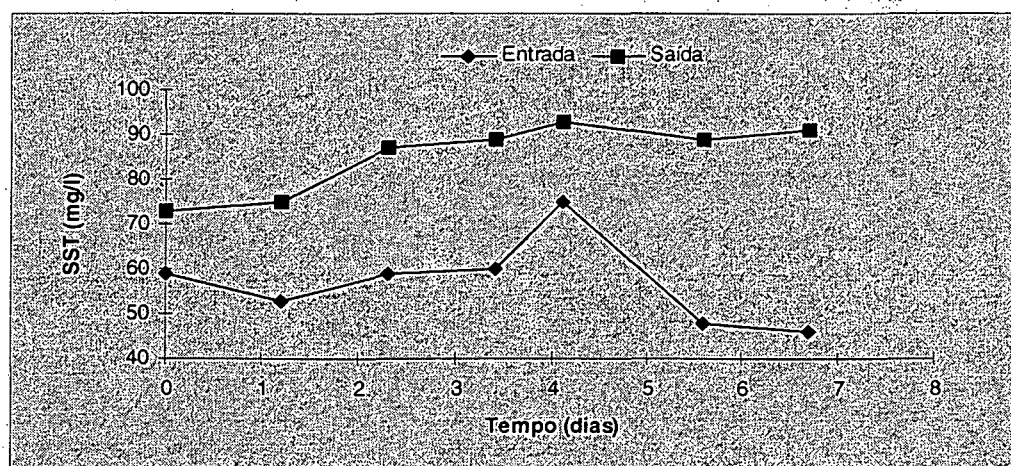


Figura 26 - Evolução dos Sólidos em Suspensão Totais ao longo do ensaio

Tratando-se de substrato sintético, praticamente não tem sólidos em suspensão, o que aparece no fluxo de saída é resultante dos efeitos físicos do cisalhamento e do atrito no biofilme.

A taxa de conversão do substrato em biomassa fixa (Y), calculada ao longo do tempo dos ensaios, é apresentada na Figura 27.

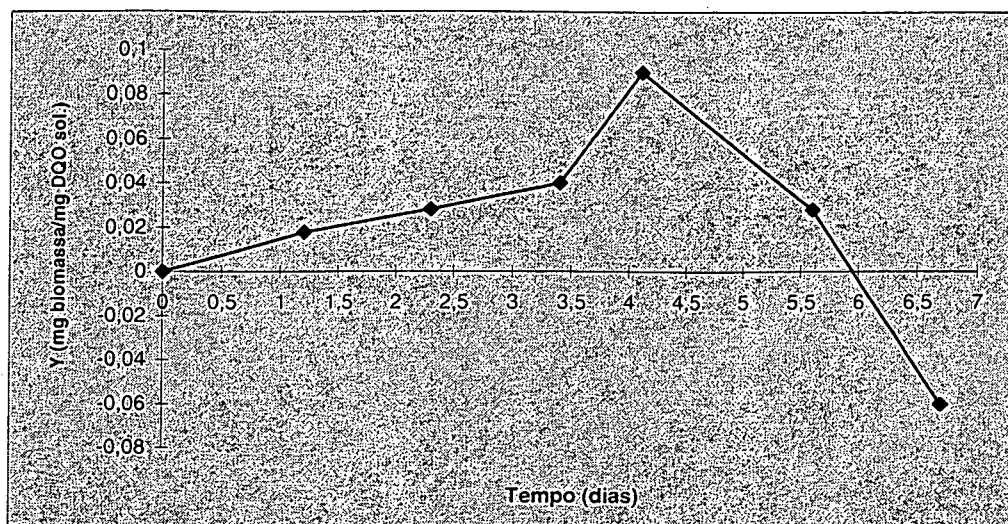


Figura 27 – Conversão do substrato em biomassa fixa (Y) ao longo dos ensaios.

Observa-se na Figura 27 que a taxa de conversão (Y) para o período estudado (6,7 dias) é crescente até o quarto dia do experimento, a partir do qual há um decaimento em Y com valores negativos aos 6,7 dias. Como se atingiu a fase “pseudo-estacionária” em relação à biomassa, não é possível calcular um valor médio para Y. Todavia, para o período compreendido entre o tempo zero e 5,6 dias de ensaio, a taxa de conversão média, diária, foi da ordem de 0,04 mg biomassa/mg DQO sol. consumida. Esses valores são similares aos valores médios obtidos por LERTPOCASOMBUT (1991), que trabalhou com efluentes sintéticos de elevada biodegradabilidade, para cargas volumétricas aplicadas da ordem de 6,4 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia, inferiores a carga aplicada no presente trabalho (43 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia ou 8 Kg COT/m<sup>3</sup>.dia).

E, da mesma forma que este autor, no presente trabalho observa-se que um aumento na COV implica em aumento de Y e vice-versa (t = 4,1 dias e COV = 52 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia e Y = 0,09 mg biomassa/mg DQO sol. consumida, e no tempo de 5,6 dias COV = 27 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia e Y = 0,03 mg biomassa/mg DQO sol. consumida).

Convém ressaltar que esses valores obtidos para Y são inferiores aqueles obtidos para biomassa floculada (0,2 a 0,3 mg biomassa/mg DQO) para água residuária urbanas METCALF & EDDY (1996); e (0,12 a 0,20 mg biomassa/mg DQO) para água residuária

industrial, segundo SHERRARD et SCHRAEDER (1976) apud LERTPOCASOMBUT (1991).

Ou seja, o reator trabalhando com uma elevada COV, produziu dez vezes menos lodos que um processo de lodos ativados trabalhando com carga média ( $COV \cong 1,0$  a  $2,5$  Kg DBO /m<sup>3</sup>.dia).



## CAPÍTULO V

### 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### 5.1- Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o estudo da cinética de degradação de efluente têxtil em leito fluidizado trifásico aeróbio. Os resultados obtidos com o sistema piloto de tratamento, para as condições operacionais aplicadas em regime descontínuo ou “batch”, permitem concluir:

- a degradação do efluente têxtil, no reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, acompanha as fases carbonáceas e nitrogenadas;
- a evolução do biofilme apresenta-se em três fases principais, latência, exponencial e decaimento, esta última devido ao aparecimento de substratos inibidores;
- os nitratos aparecem como um dos agentes inibidores do processo evolutivo da biomassa;
- modelos tradicionais como o de MONOD (sem substrato inibidor) e o de HALDANE (com efeito de substrato inibidor) não se ajustam aos resultados obtidos com o biofilme;
- para as concentrações iniciais de substrato ( $S_0$ ) testadas de (DQO a 600 e 800 mg/l), as taxas específicas de crescimento microbiano do biofilme ( $\mu$ ) apresenta-se em média da ordem de  $0,15 \text{ dia}^{-1}$ , superiores aqueles obtidos normalmente em processos com biomassa floculada; no entanto para  $S_0 = 1000 \text{ mg/l}$  essa taxa reduziu-se em cerca de 50% ( $\mu = 0,0899 \text{ dia}^{-1}$ ), caracterizando uma inibição no processo devido às características tóxicas do efluente e aos metabólicos produzidos na sua degradação;

Os resultados obtidos com o sistema piloto de tratamento, em regime de fluxo contínuo, para as condições operacionais: COV de aproximadamente 43 Kg DQO sol./m<sup>3</sup>.dia e tempo de retenção hidráulica igual a 23 minutos, permitem concluir:

- sistema mostrou-se capaz de tratar o efluente têxtil com elevada COV, com remoção da DQO solúvel em torno de 63% no tempo de 6,7 dias, através do desenvolvimento de biofilme fino, denso e coeso;
- a produção de lodo, expressa pela taxa de conversão média do substrato em biomassa fixa (Y), foi da ordem de 0,035 mg biomassa/mg DQO sol.consumida, cerca de dez vezes menor que o comumente obtido em processos de biomassa floculada, mostrando o grande potencial de utilização do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio para o tratamento de efluentes têxteis;

## 5.2 - Recomendações

Para o desenvolvimento de futuros trabalhos relacionados ao tema de estudo em questão, recomenda-se:

- a realização de novos experimentos em sistema contínuo, com duração dos ensaios superiores a 7 dias, de modo a se ter o sistema em equilíbrio, quanto ao consumo do substrato, com variação das cargas orgânicas aplicadas e tempo de residência hidráulica;
- a verificação do efeito do atrito e do cisalhamento no desenvolvimento do biofilme, através de variações na velocidade de passagem do ar e na taxa de recirculação;
- a utilização de agentes oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio, etc.) antes ou após o tratamento biológico, para remoção da cor do efluente;
- o estudo da toxicidade do efluente tratado através de bioensaios e outros testes relativos à toxicologia ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18 th. Ed. Washington, D.C. 979 p, 1992.

ANDREWS, G.F. Fluidized-bed fermenters: a steady-state analysis. **Biotechnology & Bioengineering**, Vol. XXIV, p. 2013-2030. 1982.

BARTHEL, L. **Estudo de Biofilme Desenvolvido em Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 80 p, 1998.

BARTHEL, L.; SALES, R. and COSTA, R.H.R. Biofilm Dynamics in a Tree-Phase Fluidized-Bed Reactor For Textile Effluent Treatment. **Conference Proceedings-2<sup>nd</sup> International Specialty Conference-Microbial Ecology of Biofilms: Concepts, Tools and Applications**, p. 235-244. Ed. IAWQ. Lake Bluff, Illinois, USA, 1998.

BELKHADIR, R., **Etude Fondamentale des Biomasses Fixées - Description et Modélisation des Films Biologiques Anaérobies**. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, 257 p.,1986.

BELKHADIR, R.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. Étude descriptive fondamentale et modélisation de la croissance d'un film biologique. I. "Etude descriptive fondamentale de la croissance d'un film biologique" **Water Research**. 22 (1) 59, 1988.

BISHOP, P.L. The Biodegradation of Textile dyes Using Biofilm Treatment Systems. In: **Biodegradation de Compuestos Organicos Industriales**. UNAM, México. p 1-10, 1996.

BOAVENTURA, R. A.; RODRIGUES, A. E. Consecutive reactions in fluidized-bed biological reactors: modeling and experimental study of wastewater denitrification. **Chem. Eng. Sci.** 43: 2715-2728, 1988.

BROSILOW, B. J. , SCHNITZER, M., TARRE, SHELDON e GREEN, MICHAL. A **Simple Model Describing Nitrate and Nitrite Reduction in Fluidized Bed Biological Reactors**. Department of Chemical Engineering, and Technion Israel Institute of Technology, Haia 32000, Israel. 1996.

CAPDEVILLE, B.; BELKHADIR, R; COSTA, R.H.R. et LESTY, Y. Transfert de matières dans les procédés biologiques à cultures fixées. **Recents Progres en Génie des Procédés**, Paris, V.1, n.4, p.22 - 28, 1997.

CAPDEVILLE, B. & NGUYEN, K.M. Kinetics and modeling of aerobic and anaerobic film growth. **Congrès IAWPRC-CFRP-AGHTM / Récents développements technologiques dans les réacteurs à cultures fixées**. France, 1990.

CETESB. **Nota Técnica Sobre Tecnologia de Controle de Indústria Têxtil: NT-22**. 31p., 1991.

COSTA, R.H.R. **Estude du Contrôle du Biofilm Developpé Dans un Lit Fluidisé Triphasique en Epuration Carbonée Aérobie**. Thèse de Doctorat, INSA. Toulouse, 256p., 1989.

COSTERTON, J. W. How Strick Bacteria? **Science America**, vol. 238, p. 86 -95, 1978.

FLANAGAN, W. P. Biodegradation of Dichloromethane in a Granular Activated Carbon Fluidized-Bed Reactor. **Water Enviromental Research**, v. 70, p. 60 -68, 1998.

- FERSHT, A.R., LEATHERBARROW, R.J., and WELLS, T.N.C. Binding Energy and Catalysis: A Lesson from Protein Engineering of the Tyrosyl tRNA synthetase. **Trends Biochem. Sci.** 11:321-325, 1996.
- FLETCHER, M. Adherence of marine-microorganisms to smooth surfaces. In: **Bacterial Adherence**, Ed. BEACHEY, E.H., Chapman & Hall, Londres, 1980.
- GUANGLIANG, S.; ZAOYAN.Y; FAN. Y.; JINSHAN. D. E HUANIAN. M. Anaerobic-Aerobic Treatment of a Dye Wastewater by Combination of RBC With Activated Sludge. Departament of Civil Engineering University, Taianjin, China. **Water Science & Tecnology**. 26: (9-11) 2096-2096. 1992.
- GAUDY. A.F.J., LOWE, W., ROZICH, A. e COLVIN. R.. Pactical methodology for Predicting Critical Opreating Range of Biological Systems Treating Inhibitory Substrates. **Journal WPCF**, 60 (1), 1988.
- GRASMICK, A .; CHATIB, B.; ELMALEH, S.; BEM AIM, R. Epuration Hydrocarbonne en Couche Fluidisee Triphasique. Etude experimentale et Modelisation. **Water Research**. 15, 719, 1981.
- HIRATA, A .; NOGUCHI, M.; TAKEUCHI, N. and TSUNEDA, S. Kinetics of Biological Treatment of Phenolic Wastewater in Thee-Phase Fluidized Bed Containing Biofilm and Suspended Sludge. **Water Science & Tecnology**, v. 38, n. 8-9, p. 205-211, 1998.
- JERIS, J.S.; OWENS, R.W.; HICKEY, R.; FLOOD, F. Biological Fluidized - bed Treatment for BDO and Ntogen Removal. **Journal WPCF** 49, 816, 1997.
- KRAUT, J.,. How do Enzymes Work? **Science** 242:533-540, 1988.
- LERTPOCASOMBUT, K. **Epuration carbonée por film biologique mince dans un reactor à lit fluidisé triphasique**. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, 1991.234p.

- MAGALHÃES, J. **Enzimas e Cinéticas Enzimáticas**. Centro de Formação de Técnicos Auxiliares de Lisboa, 1997.
- METCALF & EDDY. **Wasterwater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse**. Ed. Mc Graw-Hill International Editions. 1334 p., 1996.
- NGIAN, K.F. & MARTIN, W.R.B. Bed Expansion Characteistics of Liquid Fluidized Particles With Attached Microbial Growth. **Biotechnol. & Bioeng.** 22, 1843, 1980.
- NGUYEN, K-M. **Description et Modelisation des Films Biologique Aerobies**. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, 235p., 1989.
- ORHHON, D.; ARTAN, N., BÜYKÜMURAT, S. and GÖRGÜN, E. The Effect of Residual COD on the Biological Treatebility of Textile Wastewaters. **Water Science & Technology**, Vol. 26, n. 3-4, pp. 815-825, 1992.
- PC - Revista Prevención de la Contaminación. **Los lechos fluidos incrementan el re-uso de agua en la Fiasa de Brasil**. Marzo, p. 1719, 1999.
- RITTMANN, B.E. (1982) Comparative Performance of Biofilm Reactor Types. **Biotechnol. & Bioeng.** 56, 134.
- ROCHA,A.L.H. **Transferência de Oxigênio e Hidrodinâmica em Reator de Leito Fluidizado Trifásico**. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de janeiro, RJ, 164p., 1992.
- ROSKE, J.; ESCHENHAGEN, M. and KLOEP, F. Performance and Microbial Streecture of Two Bench-Scale Plants for Nitrogen and Phosphorus Elimination. **Proc.-Jpn.-Ger. WorkShop Water Sludge Treatment**, Dresden, Germany, 1998.
- ROZICH, A. F. & GAUDY, A. F. **Design and Operation of Activated Sludge Processes Using Respirometry**. Michigan, USA, 189p., 1992.

SHIEH, W.K. Suggested Kinetic Model for the Fluidized bed Biofilm Reactor. **Biotechnol. & Bioeng.** 22, 667, 1980.

SHIEN, W.K. and KEENHAN, J.D. Fluidized-bed biofilm reactor for wastewater treatment. In: **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology**. Ed. Fiechter, A., Berlin, Vol. 33, p. 131-169, 1986.

SKJOLSTRUP, J., NIELSEN, P.H., FRIER, J. O. and Mclean, E. Performance Characteristics of Fluidized Bed Biofilters in a Novel Laboratory-Scale Recirculation System for Rainbow Trout-Nitrification Rates, Oxygen Consumption and Sludge Collection. **Aquacultural Engineering**, V. 18, n.4, p. 265-273, 1998.

TAVARES, C.R.G. **Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-Reatores de Leito Fluidizado Trifásico**. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 203 p., 1992.

TAVARES, C.R.; SANTANNA JR., G.L. and CAPDEVILLE, B. The effect of Air Superficial Velocity on Biofilm Accumulation in a Three-Phase Fluidized-Bed Reactor. **Water Research**, Vol. 29, n. 10, pp. 2293-2298, 1995.

TRINET, F; COSTA, R.H.R.; AMAR, D.; CHANG, H.T. and RITTMANN, B.E. Study of Biofilm and Fluidization of Bioparticles in a Three-phase Liquid-fluidized-bed Reactor. **Water Science & Technology**, Londres, V. 23, p. 1347-1354, 1991.

WALSH, C.T. Suicide Substrates, Mechanism-Based Enzyme Inactivators: Recent Developments. **Ann. Rev. Biochem.** 53:496-535., 1984.

WILMOTT, N., GUTHRIE, J. and NELSON, G. The Biotechnology Approach to Color Removal from Textile Effluent. **J. Soc. Dyers Colours**, V. 114, N.2, p. 38-43, 1998.

WOLFF, D.B. **Estudo da Tratabilidade de Um Efluente Têxtil Por Biomassa Fixa Através de Um Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 90p., 1997.

## ANEXO I

Tabela 1A- Resultados obtidos nos ensaios em sistema contínuo (entrada - valores médios).

Tempo (dias)	DQO sol. (mg/l)	COT (mg/l)	SST (mg/l)	Nitrato (mg/l)	Nitrogênio Total (mg/l)
0	653±45	132±5	59±8	2.9±2	54.3
1.2	622±21	124±8	53±4	1.9±1	-
2.3	702±26	145±9	59±2	2.0±3	32.2
3.4	635±18	129±6	60±1	1.9±2	-
4.1	863±19	136±9	75±2	3.2±2	-
5.6	466±23	103±7	48±8	1.7±3	23.1
6.7	413±19	101±3	46±9	1.4±4	-

Tabela 1B- Resultados obtidos nos ensaios em sistema contínuo (saída - valores médios).

Tempo (dias)	Biofilme X (mg/l)	DQO sol. (mg/l)	COT (mg/l)	SST (mg/l)	Nitrato (mg/l)	Nitrogênio Total (mg/l)
0	177	536±52	102±3	73±7	2.0±1	34.8
1.2	180	401±32	100±5	75±5	1.6±2	-
2.3	186	505±26	101±4	87±3	2.1±1	24.5
3.4	193	474±35	101±9	89±2	1.7±1	-
4.1	212	656±15	128±1	93±2	2.1±1	-
5.6	222	375±31	99±5	89±3	1.2±1	12.4
6.7	190	250±16	87±3	91±2	0.9±1	-



## ANEXO II

Curva de absorvância (560 nm) em função do peso seco, testado no espectrofotômetro SHIMADZU mod. UV 160.

